

THÈSE

présentée à la

Faculté des Sciences de l'Université de Paris

pour obtenir

Le Grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Michel THIBEAU

SUJET de la THESE : Contribution à l'étude expérimentale et théorique de
la dépolarisation de la lumière diffusée par un
milieu dense formé de molécules isotropes.

Soutenue le 30 Avril 1970 devant la commission d'examen

M. R. LUCAS.....Président

MM. A. KASTLER.....
J. YVON.....
A. ROUSSET.....
B. VODAR.....

} Examineurs

N° d'ordre :

THÈSE

présentée à la
Faculté des Sciences de l'Université de Paris

pour obtenir

Le Grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Michel THIBEAU

SUJET de la THESE : Contribution à l'étude expérimentale et théorique de
la dépolarisation de la lumière diffusée par un
milieu dense formé de molécules isotropes.

Soutenue le 30 Avril 1970 devant la commission d'examen

M. R. LUCAS.....Président

MM. A. KASTLER.....
J. YVON.....
A. ROUSSET.....
B. VODAR.....

} Examineurs

PARIS 1970



"Hic Rhodus, hic salta"
JUNG

A ma famille qui donne une signification plus complète
à cet effort.

Je remercie Monsieur VODAR, Directeur du Laboratoire des
Hautes Pressions et Monsieur OKSENGORN, sous la direction
desquels ce travail a été effectué, Messieurs MASSAT et SCHULLER
qui ne m'ont pas ménagé leur aide, Madame GUESNET qui a
soigneusement dactylographié cette thèse, et mes collègues,
surtout ANDRE, JEAN-PIERRE et SERGE, dont la confiance et
l'amitié ont été décisives.

Ce travail me semble prolonger l'étude fondamentale de
la diffusion de la lumière effectuée par Monsieur le Professeur
YVON ; j'espère qu'il acceptera le témoignage de mon
admiration.

TABLE DES MATIERES

I - INTRODUCTION

- I-1 - Intérêt du sujet
- I-2 - Voies d'étude de la diffusion de la lumière
- I-3 - Travaux exposés dans cette thèse

II - CALCUL GENERAL DU TAUX DE DEPOLARISATION DE LA LUMIERE DIFFUSEE

- II-1 - Calcul du champ polarisant
- II-2 - Règle de réciprocité
- II-3 - Expression du taux de dépolarisation
- II-4 - Contribution des intensités des ailes des distributions spectrales
- II-5 - Critique des hypothèses faites

III - ETUDE DU TAUX DE DEPOLARISATION A BASSE DENSITE

- III-1 - Expression théorique
- III-2 - Détermination expérimentale du taux de dépolarisation
 - III-2-1 - Description du montage
 - III-2-2 - Appareillage utilisé
 - III-2-2-1 - Optique
 - III-2-2-2 - Haute pression
 - III-2-3 - Contrôles préalables aux expériences
 - III-2-4 - Principaux réglages
 - III-2-5 - Déterminations expérimentales
 - III-2-5-1 - Mesure du taux de dépolarisation
 - III-2-5-2 - Mesure de chacune des composantes dépolarisées
 - III-2-5-3 - Corrections géométriques

III-2-6 - Pourquoi caractériser la dépolarisation par le rapport $(H_h + V_h)/(V_v + H_v)$?

III-3 - Confrontation entre théories et expériences

III-3-1 - Comparaison entre elles des différentes intensités dues aux fluctuations de moments dipolaires

III-3-2 - Comparaisons des intensités dépolarisées et de la diffusion Rayleigh

IV - ETUDE DU TAUX DE DEPOLARISATION A HAUTE DENSITE

IV-1 - Expression théorique du taux de dépolarisation

IV-1-1 - Généralités

IV-1-2 - Modèles de milieu dense

IV-1-2-1 - Modèle lacunaire

IV-1-2-2 - Modèle de cage

IV-1-3 - Propriétés remarquables du champ polarisant

IV-2 - Calcul de l'intensité dépolarisée diffusée dans le cas du modèle lacunaire

IV-3 - Validité d'une théorie de fluctuations de champ du premier ordre

IV-3-1 - Influence d'un calcul de champ plus élaboré

IV-3-2 - Effets des fluctuations de polarisabilité

IV-3-3 - Effets globaux

IV-3-4 - Correction de V_v due aux fluctuations de moment dipolaire

IV-3-5 - Synthèse des discussions sur les divers types de fluctuations

IV-3-6 - Examen de la théorie de LEVINE et BIRNBAUM

IV-4 - Modèle de cage

IV-4-1 - Expression rigoureuse de la dépolarisation

IV-4-2 - Calcul approché de la dépolarisation dans le cas général

IV-4-3 - Application au cas d'une densité de peuplement uniforme

IV-4-4 - Calcul rigoureux de la dépolarisation dans le cas d'une densité de peuplement uniforme

IV-5 - Déterminations expérimentales

IV-5-1 - Mesures

IV-5-2 - Comparaison avec les différentes théories

V - ETUDE SPECTRALE DE LA PARTIE DEPOLARISEE DU RAYONNEMENT
DIFFUSE PAR UN MILIEU DILUE

V-1 - Intérêt

V-2 - Etude théorique

V-2-1 - Principe

V-2-2 - Contribution des chocs externes

V-2-3 - Contribution des chocs centraux

V-2-4 - Résultat global

V-2-4-1 - Centre de la raie dépolarisée

V-2-4-2 - Ailes de la raie dépolarisée

V-3 - Contrôle expérimental

V-3-1 - Principe du contrôle

V-3-2 - Résultats expérimentaux

V-3-3 - Conclusions

VI - CONCLUSION GENERALE

VI-1 - Apports

VI-2 - Difficultés non résolues

VI-3 - Développements possibles de ces études

LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS

A = pente de la courbe $\eta = f(\xi)$	f, nf = en indice désignent les parties fluctuantes et moyennes d'une grandeur
b = paramètre d'impact	$g(r)$ = fonction de distribution radiale
B = représente $\langle \sum' S_{12}^{+l} S_{12}^{pq} \rangle$	$\bar{G}^l$ = champ moyen appliqué à l
c = vitesse de la lumière dans le vide	h, v = désignent les plans de vibration de $\vec{E}$ (horizontale ou verticale)
d = distance entre les diaphragmes du côté diffusion	H, V = désignent les plans de vibration du champ diffusé
D = distance du milieu diffusant au point d'observation	$\vec{E}_{Hh}, H_h$ = champ et intensité diffusés (champs excitateurs et diffusés horizontaux)
D_f^l = ensemble des molécules $m \neq l$ comprises dans une petite sphère centrée sur l	i, I = intensités diffusées pour $(E_o)_h$ $(E_o)_v$
D_{nf}^l = ensemble des molécules $m \neq l$ n'appartenant pas à D_f^l	$\vec{k}_o$ = vecteur d'onde de $\vec{E}_o$ dans le vide
d_c = diamètre de la cage dans laquelle oscille le centre d'une molécule	$\vec{k}$ = vecteur d'onde de $\vec{G}$ dans le milieu
D_c = diamètre de cage usuel égal à $d_c + \sigma_o$	l, m, p, q = numérote les molécules
$\vec{E}_{eff}^l$ = champ effectif agissant sur la molécule l	a = repère une molécule particulière
$\vec{E}_o^l$ = champ externe en l	ML = modèle lacunaire des milieux denses
$\vec{F}^{lm}$ = champ créé en l par la molécule m	MC = modèle de cage
$\vec{F}^l$ = champ créé en l par toutes les molécules $m \neq l$	n = densité moléculaire
$\vec{F}_f^l$ = partie de $\vec{F}^l$ due aux molécules appartenant à D_f^l	n_o = densité dans les conditions normales de T et P.
$\vec{F}_{nf}^l$ = partie de $\vec{F}^l$ due aux molécules appartenant à D_{nf}^l	N = nombre de molécules diffusantes
	N_o = nombre de centres de ML
	$\vec{P}$ = Polarisation électrique
	R = constante des gaz parfaits
	Ra^l = distance entre les molécules a, l
	R_o^l = distance entre les centres de cage a et l
	$ra^l : \vec{ra}^l = \vec{Ra}^l - \vec{R_o}^l$
	Ray = pouvoir diffusant du milieu

α : polarisabilité d'une molécule

ρ = densité en Amagat

ρ_0 = densité à l'état liquide

ρ_m = densité théorique obtenue quand toutes les molécules se touchent

α_f, α_{mf} : parties fluctuantes et moyenne de la polarisabilité d'un noeud de ML

$\beta, \gamma, \delta, \theta$: repèrent les noeuds de ML

σ = écart en Kayser entre fréquences excitatrice et diffusée

ζ : repère un noeud de ML

ξ = fréquence excitatrice

ε : constante diélectrique du milieu

σ_0 : diamètre moléculaire

τ : $\tau \neq \tau_0 + \tau_s$

η : rapport i/I , équivalent à un taux de dépolarisation

τ_e : dépolarisation accidentelle du faisceau direct par la fenêtre d'entrée

η_p : taux de dépolarisation du faisceau diffusé à angle droit pour une excitation parfaitement polarisée ($E_{0(v)}$)

τ_s : dépolarisation analogue à τ_e due à la fenêtre de sortie

η_u : taux de dépolarisation de la diffusion à angle droit pour une excitation parfaitement dépolarisée ($\eta_u = \eta$)

ϕ : $\phi = \omega b/v$

ϕ_0 : $\phi_0 = \omega \sigma_0 / v$

ϕ_1, ϕ_2 : diamètre des diagrammes

η_0 : valeur de η à densité nulle

χ : $\chi = (d_c/\sigma_0)^2 (e/e_0)^{2/3}$

η_G : correction d'ouverture finie

χ_1 : coefficient de compressibilité isotherme

λ_0 : longueur d'onde du rayonnement excitateur dans le vide

ψ : variable utile pour étudier MC

ω : écart entre pulsations diffusée et excitatrice

μ : moment dipolaire

ω_e : pulsation excitatrice

ν : indice du milieu

$\xi, \xi = x(1 - \rho/\rho_0)^2$ variable pour étudier la dépolarisation de ML

$\langle \Omega \rangle$: moyenne de la grandeur Ω prise sur toutes les configurations microscopiques réalisant un état macroscopique donné

$\bar{\Omega}$: moyenne angulaire de Ω sur toutes les orientations possibles du milieu

$\bar{\Omega}^{l,p}$: moyenne de Ω sur les positions possibles de l et p dans leurs cages (MC)

$s : \vec{s} = \vec{b}/b$, vecteur normal à la trajectoire

$S^{\ell m}$ = tenseur décrivant en électrostatique le champ créé en ℓ par un dipole situé en m

$T^{\ell m}$ = tenseur équivalent en optique

$S_{ij}^{\ell m} = \vec{u}_i S^{\ell m} \vec{u}_j$

t = taux moyen d'occupation d'un centre dans le modèle lacunaire

T = Température absolue

$\vec{u}_1, \vec{u}_2, \vec{u}_3$ = vecteurs de base du trièdre de référence

F_1, F_2, F_3 = composantes du vecteur $\vec{F}$

u' = caractérise le comportement exponentiel de la contribution des chocs externes aux ailes

u'' = caractérise le comportement exponentiel des ailes

v = vitesse relative d'une molécule par rapport à une autre

V_m = volume molaire

w = potentiel intermoléculaire

x = variable commode pour étudier la dépolarisation à basse densité, se confond avec ρ à très basse densité

$$x = \epsilon / (1 - \epsilon/\epsilon_0)^2$$

$$x = \rho \frac{V_m}{RTX_T} \frac{\int r^{-6} g(r) dr}{\int r^{-6} e^{-\frac{w}{kT}} dr}$$

CONTRIBUTION A L'ETUDE EXPERIMENTALE ET THEORIQUE
DE LA DEPOLARISATION DE LA LUMIERE DIFFUSEE
PAR UN MILIEU DENSE FORME DE MOLECULES ISOTROPES

I - INTRODUCTION

I - 1 . Intérêt du sujet :

On sait que le champ moyen diffusé par un milieu réel est nul. La diffusion de la lumière traduit donc les fluctuations du milieu et son étude présente un intérêt double :

1°) Etablir par quel mécanisme les fluctuations d'un milieu conduisent au phénomène de diffusion.

2°) Dédire de la diffusion des renseignements concernant les fluctuations thermodynamiques, et, par la suite, la structure du milieu.

Pour préciser ceci, nous allons opposer le cas d'un milieu réel au cas idéal suivant :

Un milieu continu de densité constante et uniforme, formant un cube de grande dimension, est soumis à un champ optique représentable par une onde plane monochromatique se propageant normalement aux faces traversées.

Si on élimine les réflexions, la polarisation $\vec{P}$ du milieu représente des propriétés remarquables:

Cette polarisation est décrite par une onde plane se propageant à une vitesse qui définit l'indice de réfraction du milieu et est colinéaire au champ excitateur. Ces propriétés sont aussi celles des différents champs électriques.

$(\vec{D}/\epsilon_0, \vec{E}_{pol}, \vec{E})$ usuellement définis.

Le tenseur de constante diélectrique se réduit, à un coefficient multiplicatif ϵ près, au tenseur unité.

Chaque élément de volume $d\tau$ émet alors comme un moment dipolaire élémentaire $d\vec{\mu}$ ($d\vec{\mu} = \vec{P}d\tau$) ; le champ diffusé résulte de la somme de toutes ces contributions. A une distance grande devant les dimensions du milieu diffusant, il présente des caractéristiques bien connues :

- il est parfaitement polarisé, car les champs émis par les dipôles élémentaires ont même structure spatiale, et même polarisation imposées par le fait que les dipôles sont tous colinéaires au champ excitateur. En dehors de la transmission, les champs élémentaires se détruisent par interférence. Einstein et Smoluchowski (1) (2) ont montré que les fluctuations de densité conduisent à des fluctuations de ϵ , donc de $\vec{P}$: ces auteurs ont pu calculer ainsi le taux de diffusion d'un milieu réel. Cependant $\vec{P}$ reste en tout point, selon leur théorie, colinéaire au champ excitateur, et le rayonnement diffusé doit être totalement polarisé.

Pour étudier la dépolarisation, il faut donc tenir compte des fluctuations en orientation de la polarisation, ou encore, de l'apparition de termes non diagonaux dans le tenseur de constante diélectrique : les fluctuations créent une anisotropie instantanée locale, source de dépolarisation, qui exprime le fait que, si la molécule est isotrope, la molécule et son environnement ne le sont plus. L'étude de ce phénomène forme le sujet de cette thèse.

On remarquera que le langage employé permet une classification commode des phénomènes physiques, mais n'est pas rigoureux : la constante diélectrique et la polarisation sont des propriétés macroscopiques de la matière dont les définitions sont utiles dans l'étude de la diffusion Rayleigh et Brillouin, mais perdent leurs significations physiques dans l'étude de la dépolarisation. En effet, dans la diffusion Rayleigh et Brillouin, l'échelle d'observation du milieu est la longueur d'onde optique λ_0 , un volume λ_0^3 du milieu diffusant contient un nombre élevé de molécules, pour lequel

on peut définir une constante diélectrique et ses fluctuations, par contre, l'étude des fluctuations donnant naissance à la dépolarisation, nécessite une connaissance trop intime de la matière pour que la notion de constante diélectrique ait alors un sens.

Fluctuations thermodynamiques et diffusion sont des phénomènes connexes, et on peut étudier la diffusion pour plusieurs raisons :

- disposer d'une source d'informations sur les fluctuations thermodynamiques,
- établir de façon précise comment s'effectue le passage entre les plans thermodynamique et optique,
- déterminer ce que devient la molécule dans un milieu dense. De ce fait, il existe plusieurs voies d'approches, que nous allons examiner.

I - 2 . Voies d'étude de la diffusion de la lumière :

1°) On admet que la correspondance entre fluctuations et intensités diffusées, est suffisamment bien connue. La diffusion permet alors d'étudier les propriétés statistiques du milieu (corrélations d'orientation, de position...). Les travaux (3) - (16) sont des exemples de ce genre d'étude. La diffusion de la lumière peut être considérée comme un source d'informations complémentaire d'autres sources (Diffusion des neutrons, N.M.R. , E.S.R., mesures diélectriques, propagation d'ondes acoustiques...). On suppose qu'à toute densité les propriétés optiques des molécules sont identiques, et qu'il n'y a pas de fluctuation de champ. Le principal problème est de déterminer les effets d'interférence entre les champs diffusés par les différentes molécules, qui font intervenir les positions et Orientations des molécules. Cette démarche est justifiée dans de nombreux cas, car les fluctuations de champ et

de polarisabilité, qui sont difficilement calculables pour des milieux très denses, apparaissent effectivement souvent comme des corrections faibles. Une théorie de ce type ne permet pas de rendre compte de la dépolarisation de la lumière diffusée par des molécules optiquement isotropes, puisque la dépolarisation nécessite un changement d'orientation des moments dipolaires.

2°) On considère toujours que les propriétés optiques des molécules sont indépendantes de l'entourage. On s'efforce de définir le champ polarisant agissant sur une molécule qui est lié à la disposition des autres molécules. Ainsi, diverses tentatives (17) (18) (19) furent faites pour améliorer les travaux d'Einstein et Smoluchowski, montrant que le champ polarisant ne suit pas les fluctuations de densité. La première étude systématique des fluctuations de champ fut faite par Yvon (20) qui créa les principes et méthodes de ce genre d'étude, méthodes qui furent réexposées par Fixman (21). Ces travaux sont antérieurs à la découverte du laser qui a permis une mesure des intensités dépolarisées, et c'est pour cette raison que ces auteurs proposent une étude de l'influence des fluctuations de champ sur la diffusion totale du milieu, influence qu'ils relient à la dépolarisation. Buckingham et Stephen (22) et Kielich (23) (24) proposent, par ailleurs, une expression du taux de dépolarisation valable à basse densité (couples indépendants) ; Theimer et Paul (25) étudient la dépolarisation dans le cas d'un milieu dense formé d'atomes de gaz rare, en tenant compte d'une extension possible des fonctions d'onde sur des distances non négligeables devant la longueur d'onde. Nous avons effectué les premières mesures de dépolarisation induite par la pression, en opérant sur l'argon et le méthane, présenté des calculs de dépolarisation à haute densité, et une étude du profil spectral des composantes dépolarisées pour un milieu peu dense (26) - (29). La théorie de fluctuations de champ est un

raffinement du problème classique de la diffusion, et permet d'étudier assez commodément les phénomènes collectifs à haute densité. Ces études peuvent être rapprochées de celles effectuées pour une détermination précise de la constante diélectrique ou de l'indice de réfraction.

3°) On essaie de tenir compte des perturbations apportées à chaque molécule par son environnement. Le problème des interactions de plusieurs molécules étant très complexe, on n'a, en général, tenté ce calcul que dans le cas de chocs binaires (milieux dilués), pour lequel on détermine la polarisabilité du couple (30) - (32). Celle-ci contient d'ailleurs une part due aux fluctuations de champ. Jansen et Mazur (33) (34), Mazur et Mandel (35) (36) ont étudié, en électrostatique et en optique, les fluctuations de moment dipolaire des molécules, et mis en évidence l'importance relative des fluctuations de champ, et des fluctuations de la polarisabilité de chaque molécule. Dans le cas d'un milieu dilué, Lévine et Birnbaum (30) ont exprimé le taux de dépolarisation à l'aide des fluctuations de polarisabilité des couples qui intègrent les fluctuations de champ. Ces auteurs essaient de déduire ces fluctuations de polarisabilité des couples de l'étude de divers phénomènes physiques (spectres infra-rouge induits par la pression et déterminations fines de constante diélectrique.)

I - 3 . Travaux exposés dans cette thèse :

Nous présentons ici, les résultats de nos mesures de taux de dépolarisation effectuées sur l'argon et le méthane à température ambiante, les déterminations du rapport des intensités dépolarisées ainsi qu'un contrôle de nos prévisions théoriques sur les profils spectraux. Nous présentons, par ailleurs, un exposé simple, que nous espérons, cependant, assez rigoureux, du calcul du champ polarisant, et retrouvons l'expression générale de la dépolarisation donnée par Yvon (20), ainsi que le développement qui en a été donné à basse

densité par Kielich (23) (24). A l'aide des théories de Jansen Mazur et Mandel, nous discutons les hypothèses fondamentales d'une théorie de fluctuation de champ et de la théorie de Lévine et Birnbaum, ainsi que les différentes hypothèses faites dans notre calcul. Nous analysons les propriétés de symétrie du champ dans les milieux denses, et, à l'aide de modèles, en déduisons les intensités dépolarisées; nous présentons un calcul des profils spectraux des raies dépolarisées observées dans un milieu dilué. Enfin, nous comparons les calculs de Theimer et Paul, ceux de Lévine et Birnbaum, ainsi que les nôtres, aux résultats des mesures de profils spectraux effectués par Mac Tague et Birnbaum (31), à nos mesures globales d'intensités dépolarisées, et à nos déterminations indirectes de largeurs spectrales.

II - CALCUL GENERAL DU TAUX DE DEPOLARISATION DE LA LUMIERE

DIFFUSEE

II - 1 . Calcul du champ polarisant :

On repère les molécules du milieu diffusant, supposées d'abord ponctuelles, grâce à un trièdre dont les vecteurs de base $\vec{u}_1$, $\vec{u}_2$, $\vec{u}_3$, sont orthonormés (fig.1) : $\vec{u}_1$ est dirigé suivant la direction de propagation de la lumière incidente, $\vec{u}_2$, suivant la direction de diffusion, $\vec{u}_3$ est vertical. L'origine du trièdre est situé au sein du milieu diffusant. On observe le champ diffusé en un point C, situé à une distance D grande devant les dimensions du milieu diffusant. Avec l'approche théorique adoptée, les fluctuations d'orientation du moment dipolaire, sources de dépolarisation, sont liées aux fluctuations du champ polarisant que nous allons calculer. Le champ $\vec{E}^{\ell}_{eff}$ qui polarise la molécule ℓ , se compose du champ $\vec{E}^{\ell}_o$, créé par l'onde excitatrice, et du champ $\vec{F}^{\ell}$, créé par les autres molécules, :

$$\vec{E}^{\ell}_{eff} = \vec{E}^{\ell}_o + \vec{F}^{\ell} \quad (2,1)$$

Le champ créé en ℓ par la molécule m peut s'écrire :

$$\vec{F}^{\ell}_m = T^{\ell m} \vec{P}^m \quad (2,2)$$

où $T^{\ell m}$ est un tenseur défini par :

$$T^{\ell m} = T^{m\ell} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\vec{rot}_m \vec{rot}_m \left(\frac{e^{jk_o R^{\ell m}}}{R^{\ell m}} \right) \right] \quad (2,3)$$

où ϵ_0 est la permittivité du vide, $k_o = \omega_e/c$, ω_e est la pulsation du dipôle, $R^{\ell m}$ la distance entre deux molécules, les composantes de $\vec{R}^{\ell m}$ étant $R_1^{\ell m}$, $R_2^{\ell m}$, $R_3^{\ell m}$. Si les deux molécules sont suffisamment voisines ($k_o R^{\ell m} \ll 1$), $T^{\ell m}$ se réduit à $S^{\ell m}$, son expression dans l'approximation quasi-stationnaire

$$S^{\ell m}_{ij} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{3 R_i^{\ell m} R_j^{\ell m} - (R^{\ell m})^2 \delta_{ij}}{(R^{\ell m})^5} \quad (2,4)$$

DEFINITION DES COMPOSANTES DU CHAMP DIFFUSE

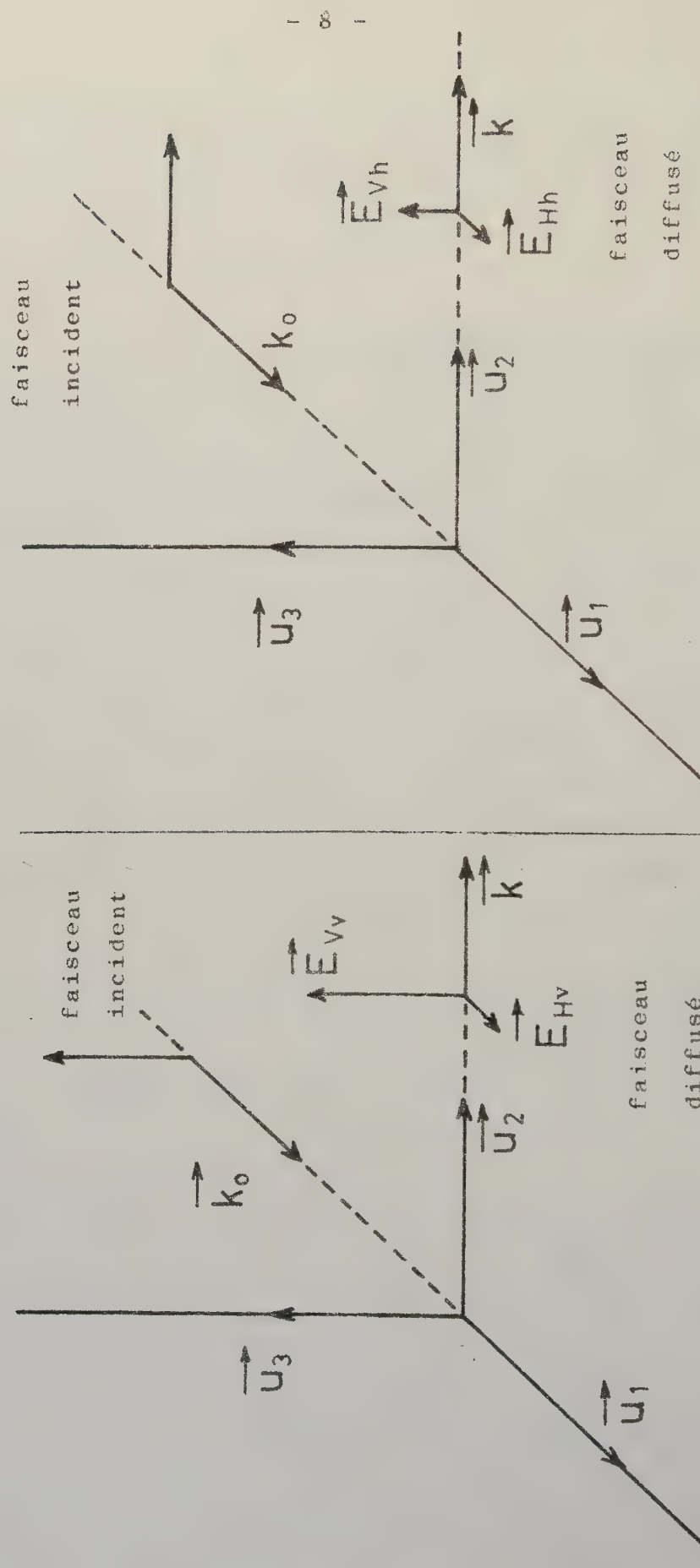


Figure 1

où $S_{ij}^{\ell m}$ est un élément du tenseur : $S_{ij}^{\ell m} = \vec{u}_i S^{\ell m} \vec{u}_j$ ($i, j = 1, 2, 3$).

Le champ $\vec{F}^{\ell m}$ peut être scindé en deux parties :

a) celle due aux molécules proches de ℓ , situées à une distance inférieure à une fraction de la longueur d'onde excitatrice (par exemple $\sigma/20$). On désignera par D_f^{ℓ} l'ensemble de ces molécules et par $\vec{F}_f^{\ell}$ le champ qu'elles créent en ℓ .

b) celle due aux molécules lointaines qui forment un ensemble complémentaire D_{nf}^{ℓ} dont le champ en ℓ est $\vec{F}_{nf}^{\ell}$.

Si on néglige les fluctuations du champ agissant sur les molécules de D_f^{ℓ} , on peut considérer comme identiques les moments dipolaires de ces molécules : le domaine spatial où elles se trouvent est d'extension trop faible pour qu'il y ait des déphasages notables. Par ailleurs, la moyenne angulaire de $S^{\ell m}$ est nulle; on en déduit que, en l'absence de fluctuation, la valeur moyenne de $\vec{F}_f^{\ell}$ est nulle : la valeur non nulle de $\vec{F}_f^{\ell}$ apparaît donc comme une contribution des fluctuations de champ. Par contre, on peut raisonnablement négliger les fluctuations de $\vec{F}_{nf}^{\ell}$. En effet, le rapport des champs créés en ℓ par les molécules les plus proches appartenant soit à l'ensemble D_{nf}^{ℓ} , soit à l'ensemble D_f^{ℓ} est de l'ordre de $(\sigma_0 / \frac{\sigma_0}{20})^3$, où σ_0 est le diamètre moléculaire; pour l'argon ou le méthane, et en utilisant un laser Helium-Néon de longueur d'onde $6328 \text{ \AA}$, ce rapport est de l'ordre de 10^{-6} , il faut donc la coopération d'un nombre très élevé de molécules de D_{nf}^{ℓ} pour obtenir en ℓ un champ comparable à celui créé par une molécule voisine de ℓ . Les fluctuations du champ créé par les molécules de D_{nf}^{ℓ} sont ainsi très faibles.

Le champ polarisant peut donc s'écrire :

$$\vec{E}_{\text{eff}}^{\ell} = \vec{E}_0^{\ell} + \vec{F}_{nf}^{\ell} + \vec{F}_f^{\ell} \quad (2,5)$$

On peut calculer ce champ polarisant de deux manières:

a) on considère que l'ensemble des champs créés par les autres molécules $(\vec{F}_f^l + \vec{F}_{nf}^l)$ représente une perturbation du champ polarisant dont la partie principale est le champ extérieur $\vec{E}_o^l$.

b) le champ "fluctuant" $\vec{F}_f$ est considéré comme étant à lui seul la perturbation, la partie principale étant le champ polarisant "non fluctuant" $\vec{G}$ défini par :

$$\vec{G} = \vec{E}_o + \vec{F}_{nf} \quad (2,6)$$

En électrostatique on adopte usuellement la première démarche, le champ $\vec{E}_o$ étant un des champs que l'on peut définir dans le milieu $(\vec{D}/\epsilon_o)$, c'est donc une base de départ commode. Toutefois, la deuxième démarche s'impose en optique; la première n'est en effet valable que si $\vec{F}_{nf}$ peut être effectivement considéré comme une perturbation faible de $\vec{E}_o$. Or la relation (2,6) peut s'écrire : $\vec{F}_{nf} = \vec{G} - \vec{E}_o$, les champs $\vec{G}$ et $\vec{E}_o$ se propagent à des vitesses différentes (c/v et c), leur différence ne peut donc pas être comme une perturbation faible de l'un des deux termes (v est l'indice de réfraction).

Selon les méthodes dégagées par YVON (20) on calcule à l'ordre $n + 1$ le champ appliqué à la molécule l de polarisabilité α^l , en utilisant les moments dipolaires des autres molécules calculés à l'ordre précédent (n), soit :

ordre n	$\vec{\mu}^l(n) = \alpha^l \vec{E}_{eff}^l(n)$	
ordre $n+1$	$\vec{E}_{eff}^l(n+1) = \vec{E}_o^l + \sum_{m \neq l} T^{lm} \vec{\mu}^m(n)$	(2,7)
	$\vec{\mu}^l(n+1) = \alpha^l \vec{E}_{eff}^l(n+1)$	
ordre $n+2$	$\vec{E}_{eff}^l(n+2) = \vec{E}_o^l + \sum_{m \neq l} T^{lm} \vec{\mu}^m(n+1)$	

On peut admettre (hypothèse 1) que le champ polarisant calculé à l'ordre zéro, soit $\vec{G}$, a la structure bien connue de ce champ dans un milieu continu homogène : il est polarisé comme le champ excitateur, oscille avec la même pulsation et se propage avec une vitesse c/ϵ . Nous nous contenterons d'un calcul de champ au premier ordre, et discuterons dans la suite de ce travail l'importance des termes négligés (fluctuations de champ d'un ordre plus élevé et fluctuations de polarisabilité).

Ainsi, si le champ excitateur externe $\vec{E}_0$ est linéairement polarisé et oscille à la pulsation ω_e , le champ $\vec{G}$ peut s'écrire :

$$\begin{aligned} \vec{G} &= \vec{G}_0 \cos(\omega_e t - k_0 r_1) \\ \text{avec } \vec{G} \wedge \vec{E}_0 &= 0 \end{aligned} \quad (2,8)$$

Le champ polarisant calculé au premier ordre est égal à :

$$\begin{aligned} \vec{E}_{\text{eff}}^{\ell}(1) &= \vec{E}_0^{\ell} + \sum_{m \neq \ell} T^{\ell m} \vec{r}^m(0) \\ &= \vec{E}_0^{\ell} + \sum_{m \neq \ell} \alpha^m T^{\ell m} \vec{G}^m \end{aligned} \quad (2,9)$$

Lorsque les molécules perturbatrices appartiennent à D_f^{ℓ} on peut pratiquement confondre $\vec{G}^m$ et $\vec{G}^{\ell}$. Au premier ordre de fluctuation les champs répondent aux égalités suivantes :

$$\vec{F}_f^{\ell} = \sum_{m \in D_f^{\ell}} \alpha^m s^{\ell m} \vec{G}^{\ell} \quad (2,10)$$

$$\text{et : } \vec{E}_{\text{eff}}^{\ell} = \vec{G}^{\ell} + \sum_{m \in D_f^{\ell}} \alpha^m s^{\ell m} \vec{G}^{\ell} \quad (2,11)$$

II - 2 . Règle de réciprocité :

Le moment dipolaire induit en ℓ par les molécules de D_f^{ℓ} peut s'écrire :

$$\vec{P}_f^{\ell} = \sum_{m \in D_f^{\ell}} \alpha^{\ell} \alpha^m s^{\ell m} \vec{G}^{\ell} \quad (2,12)$$

D'autre part le moment dipolaire total induit dans les molécules de D_f^{ℓ} par la molécule ℓ a pour expression :

$$\sum_{m \in D_f^{\ell}} \alpha^{\ell} \alpha^m s^{\ell m} \vec{G}^{\ell} \quad (2,13)$$

Selon l'égalité $S^{lm} = S^{ml}$, ces deux expressions sont égales. On en déduit que le moment dipolaire induit en ℓ par D_f^c est égal au moment dipolaire total induit dans les molécules de D_f^c par la molécule ℓ . Cette règle conduit à d'intéressantes propriétés d'interférence constructive, que nous utiliserons par la suite.

II - 3 . Expression du taux de dépolarisation :

On appelle E_{Vv} , E_{Vh} , E_{Hv} , E_{Hh} , les champs diffusés en C (fig. 1) d'orientation verticale (V) ou horizontale (H); les indices v et h sont relatifs aux orientations du champ exciteur.

Les intensités diffusées correspondantes sont définies par Vv , Vh , Hv , Hh ; Vh , Hh , Hv , sont des intensités "dépolarisées"

Nous définirons un taux de dépolarisation par le rapport :

$$\eta = \frac{i}{I} = \frac{Hh + Vh}{Vv + Hv} \quad (2,14)$$

où i et I sont les intensités diffusées pour des orientations horizontale et verticale du champ exciteur. Le principe de réciprocité (38) ($Vh = Hv$) entraîne l'identité de η avec le taux de dépolarisation η_u du faisceau diffusé pour une excitation totalement dépolarisée. En utilisant les définitions du champ diffusé, l'expression (2,14) devient :

$$\eta = \frac{\langle E_{Hh}^* E_{Hh} + E_{Vh}^* E_{Vh} \rangle}{\langle E_{Hv}^* E_{Hv} + E_{Vv}^* E_{Vv} \rangle} \quad (2,15)$$

$\langle \rangle$ indique une moyenne sur toutes les configurations microscopiques réalisant un état macroscopique donné. On a supposé que le point d'observation C se trouvait à une distance D très importante l'amplitude du champ diffusé ne dépend pas de la position du dipôle au sein du milieu diffusant, cette dernière n'intervient que

dans les termes de phase; on peut donc écrire :

$$\eta = \frac{\left\langle \sum_{\ell, p} (\mu_1^{\ell*} \mu_1^p + \mu_3^{\ell*} \mu_3^p) e^{-jk_0(r_2^{\ell} - r_2^p)} \right\rangle_h}{\left\langle \sum_{\ell, p} (\mu_1^{\ell*} \mu_1^p + \mu_3^{\ell*} \mu_3^p) e^{-jk_0(r_2^{\ell} - r_1^p)} \right\rangle_v} \quad (2,16)$$

les indices h, v désignent l'orientation du champ Excitateur $\mu_1^{\ell}, \mu_2^{\ell}, \mu_3^{\ell}$ sont les composantes du moment dipolaire de la molécule ℓ . Le terme de phase représente les déphasages liés aux propagations selon l'axe de la diffusion. Les dipôles μ_1 et μ_3 créent respectivement des champs horizontaux et verticaux. Ainsi la composante Hh obéit à la relation suivante :

$$Hh = C^{ste} \left\langle \sum_{\ell, p} \mu_1^{\ell*} \mu_1^p \exp [jk_0 (r_2^p - r_2^{\ell})] \right\rangle_h \quad (2,17)$$

Par ailleurs, l'hypothèse 1 s'écrit :

$$\begin{cases} (G^{\ell})_h = G \vec{u}_2 e^{-j \gamma k_0 r_1^{\ell}} \\ (G^{\ell})_v = G \vec{u}_3 e^{-j \gamma k_0 r_4^{\ell}} \end{cases} \quad (2,18)$$

On vérifie immédiatement que, à l'ordre zéro de fluctuation, le taux de dépolarisation est nul ($Vh = Hv = Hh = 0$). D'après les relations (2,11) et (2,18) les champs polarisants peuvent s'écrire à l'ordre un de fluctuations.

$$\begin{cases} (\vec{E}_{eff}^{\ell})_h = G \vec{u}_2 + \sum_{m \in D_f} \alpha^m s^{\ell m} G^p \vec{u}_2 \\ (\vec{E}_{eff}^{\ell})_v = G \vec{u}_3 + \sum_{m \in D_f} \alpha^m s^{\ell m} G^{\ell} \vec{u}_3 \end{cases} \quad (2,19)$$

On a donc pour les moments induits :

$$(\mu_1^{\ell})_h = \sum_{m \in D_f} \alpha^{\ell} \alpha^m s_{12}^{\ell m} G e^{-j \gamma k_0 r_1^{\ell}} \quad (2,20)$$

En tenant compte de (2,20) la formule (2,17) s'écrit :

$$Hh = C^{ste} |G|^2 \left\langle \sum' \alpha^{\ell} \alpha^m \alpha^p \alpha^q s_{12}^{\ell m} s_{12}^{pq} e^{j \phi^{pp}} \right\rangle \quad (2,21)$$

avec $\phi^{pp} = k_0 [(r_2^p - r_2^{\ell}) - \gamma (r_1^p - r_1^{\ell})]$

Pour plus de simplicité nous n'écrirons plus les indices sur lesquels on effectue les sommations (ici $\ell, m \in D_f, p, q \in D_f^p$): le signe prime dont est affecté le symbole de sommation

rappelle les restrictions dans le choix des valeurs de m et q . On admet (hypothèse 2) que les orientations des couples lm et pq sont indépendantes dès que la distance entre l et p devient comparable à la longueur d'onde (c'est-à-dire lorsque ϕ^{lp} est sensiblement différent de zéro). On peut donc calculer indépendamment les moyennes sur les orientations des couples lm et pq lorsque ϕ^{lp} est non nul. Comme on a d'autre part $\langle S^{lm} \rangle = \langle S^{pq} \rangle = 0$, la contribution correspondante est nulle et serait d'ailleurs la même si on remplaçait ϕ^{lp} par une valeur quelconque. On peut donc remplacer par zéro dans l'expression (2,21) qui devient :

$$H_h = C^{ste} \langle \sum' \alpha^l \alpha^m \alpha^p \alpha^q S_{12}^{lm} S_{12}^{pq} \rangle |G|^2 \quad (2,23)$$

Dans le cas d'un corps pur, les différentes polarisabilités ont la même valeur α ; on obtient ainsi :

$$H_h = C^{ste} \alpha^4 \langle \sum' S_{12}^{lm} S_{12}^{pq} \rangle |G|^2 \quad (2,24)$$

De même les autres composantes dépolarisées sont données par les expressions suivantes :

$$H_v = C^{ste} \alpha^4 \langle \sum' S_{13}^{lm} S_{13}^{pq} \rangle |G|^2 \quad (2,25)$$

$$V_h = C^{ste} \alpha^4 \langle \sum' S_{23}^{lm} S_{23}^{pq} \rangle |G|^2 \quad (2,26)$$

Par raison de symétrie on a alors :

$$H_h = H_v = V_h \quad (2,27)$$

L'hypothèse 2 a comme conséquence l'élimination des déphasages, la direction de propagation n'intervient plus et le seul élément important de l'onde électromagnétique est alors l'orientation du champ excitateur : les deux composantes de i (H_h et V_h) sont égales par symétrie. L'intensité i est alors totalement dépolarisée. Nous vérifierons ce point par la suite. Enfin le calcul de V_v est plus complexe du fait de l'existence d'un terme non nul existant en l'absence de fluctuations de champ et responsable des intensités Brillouin et Rayleigh. Nous verrons (IV.3.4) qu'il faut

tenir compte des fluctuations de champ du 2ème ordre, pour calculer des corrections à I, de l'ordre de i.

$$V_v = C^{ste} \left[\alpha^2 |G|^2 \langle \sum e^{i\phi_{lp}} \rangle + B + \alpha^3 |G|^2 \langle \sum' (S_{33}^{lm} + S_{33}^{pq}) e^{i\phi_{lp}} \rangle + \alpha^4 |G|^2 \langle \sum' (S_{33}^{lm} S_{33}^{pq}) e^{i\phi_{lp}} \rangle \right] \quad (2,28)$$

Le premier terme de (2,28) représente la contribution du champ moyen qui serait nulle si le milieu avait une densité constante et uniforme. Sa valeur fait intervenir les fluctuations de densité et est égale à $C^{ste} N \alpha^2 \frac{RTX_T}{V_M} |G|^2$ (1), (39), où R

est la constante des gaz parfaits, T la température absolue, X_T la compressibilité isotherme, V_M le volume molaire, N le nombre total de molécules,

Dans le calcul de η , on n'a pas à tenir compte des trois autres termes : leur importance relative est la même que celle des contributions des fluctuations de champ d'ordre supérieur à un devant les contributions des fluctuations d'ordre un dans le calcul des intensités dépolarisées; on doit donc les ignorer dans le calcul de η . Il est facile de donner une estimation des termes complémentaires de V_v . En effet l'hypothèse 2 et le raisonnement effectué pour montrer que le terme de phase disparaissait dans le calcul des intensités dépolarisées, s'applique au calcul des deux derniers termes de V_v . La nullité en moyenne de $S_{33}^{lm} \times S_{33}^{pq}$ indique que seul subsiste le dernier terme égal à :

$$C^{ste} N \alpha^4 |G|^2 \langle \sum' S_{33}^{lm} S_{33}^{pq} \rangle$$

Nous montrerons que ce terme vaut $4/3 H_v$, le terme $C^{ste} B$ lié aux

fluctuations de champ du 2ème ordre est d'importance voisine. Il est donc bien légitime de les négliger dans le calcul de η , tant que la dépolarisation reste faible. L'expression (2,28) peut alors s'écrire :

$$V_v = C^{ste} N \alpha^2 |G|^2 \frac{RTX_T}{V_M} + C^{ste} B + 4/3 H_v \quad (2,29)$$

On peut ainsi écrire pour l'intensité I :

$$I = V_v + H_v = C^{ste} N \alpha^2 |G|^2 \frac{RTX_T}{V_M} + C^{ste} B + 7/3 H_v \quad (2,30)$$

Le terme $C^{ste} B + 7/3 H\nu$ représente une correction, liée aux fluctuations de champ, de l'intensité I . De ce fait le rapport Rayleigh se trouve affecté par les fluctuations de champ : l'importance de la correction relative ($\sim \frac{7}{6} \eta$) est comparable aux taux de dépolarisation. Dans la limite de validité des calculs au premier ordre de fluctuations, on ne doit, dans le calcul de η , retenir pour I que le premier terme de l'expression (2,30) soit :

$$I = C^{ste} N \alpha^2 |G|^2 \frac{RT}{V_M} \quad (2,31)$$

D'autre part, en remarquant que les N molécules du milieu sont équivalentes à une molécule particulière, l'expression (2,21) de Hh devient :

$$Hh = H\nu = Vh = C^{ste} N \alpha^4 |G|^2 \left\langle \sum_{12} S_{12}^{am} S_{12}^{pq} \right\rangle \quad (2,32)$$

Le taux de dépolarisation obéit donc à la relation suivante :

$$\eta = \frac{1}{I} = 2 \alpha^2 \frac{V_M}{RT \chi} \left\langle \sum_{12} S_{12}^{am} S_{12}^{pq} \right\rangle \quad (2,33)$$

Cette expression est générale et nous tenterons de l'évaluer dans la suite de ce travail pour différents cas physiques. Si on fait une moyenne sur toutes les orientations possibles du milieu (moyenne indiquée par une barre supérieure), un calcul élémentaire fournit :

$$\begin{aligned} \overline{S_{12}^{am} S_{12}^{pq}} &= \frac{3}{10} \frac{[3 (s^{ampq})^2 - 1]}{(R^{am} R^{pq})^3} \left(\frac{1}{4\pi \epsilon_0} \right)^2 \\ \overline{S_{33}^{am} S_{33}^{pq}} &= \frac{2}{5} \frac{[3 (s^{ampq})^2 - 1]}{(R^{am} R^{pq})^3} \left(\frac{1}{4\pi \epsilon_0} \right)^2 \quad (2,34) \end{aligned}$$

où $s^{ampq} = \frac{\overline{R^{am}} \overline{R^{pq}}}{R^{am} R^{pq}}$ ne fait plus intervenir que les distributions

des différents couples. On a ainsi éliminé les références à la géométrie du montage.

Des expressions (2,33) et (2,34) on déduit la valeur du taux de dépolarisation :

$$\eta = \frac{3}{5} \left(\frac{\alpha}{\epsilon_0 4 \pi} \right)^2 \frac{V_M}{RT \chi_T} \left\langle \sum' \left[3 (s^{\text{amp}pq})^2 - 1 \right] (R^{\text{am}} R^{\text{pq}})^{-3} \right\rangle \quad (2,35)$$

Ceci conduit à des propriétés remarquables des ailes des distributions spectrales pour les intensités "polarisées" ou "dépolarisées" que nous allons examiner.

II.- Comparaison des intensités des ailes des distributions spectrales :

Nous avons vu que l'intensité polarisée pouvait s'écrire :

$$V_V = C^{\text{ste}} \left\langle \left[\alpha^2 |G|^2 \frac{RT \chi_T}{V_M} + \alpha^4 |G|^2 \sum' (S_{33}^{\text{am}} S_{33}^{\text{pq}})^2 + 3 \right] \right\rangle \quad (2,36)$$

Ces trois termes ont une importance et une structure spectrale très différentes :

- Le premier terme représente la valeur de l'intensité diffusée en l'absence de fluctuations des moments dipolaires; il possède une structure spectrale étroite (structure Rayleigh-Brillouin) et est seul important pour le calcul de η .
- Le second terme représente la contribution des fluctuations de champ du premier ordre. Comme nous le verrons au cours de l'étude du profil, son étendue spectrale est beaucoup plus grande (plus de mille fois) que celle du premier terme et il contribue seul aux ailes de V_V . Si on appelle $(V_V)_{\text{ailes}}$ l'intensité des ailes de V_V , on peut écrire :

$$\begin{aligned} (V_V)_{\text{ailes}} &= C^{\text{ste}} N \alpha^4 |G|^2 \sum' \langle S_{33}^{\text{am}} S_{33}^{\text{pq}} \rangle \quad (2,37) \\ &= C^{\text{ste}} N \alpha^4 |G|^2 \left(\frac{1}{4\pi \epsilon_0} \right)^2 \left\langle \frac{3}{5} \sum' (R^{\text{am}} R^{\text{pq}})^{-3} [3 (\Delta^{\text{amp}pq})^2 - 1] \right\rangle \end{aligned}$$

$(V_V)_{\text{ailes}}$ a une structure spectrale voisine, peut-être identique, de celle de H_h , H_v ou V_h . Ces composantes peuvent s'écrire, d'après (2,24), (2,27) et (2,34) :

$$H_h = V_h = H_v = C^{ste} N \alpha^4 |G|^2 \left(\frac{1}{4 - \epsilon_{zz}} \right)^2 \quad 3/10$$

$$\left\langle \sum' (R^{am}_{R^{pq}})^{-3} \left[3 (s^{ampq})^2 - 1 \right] \right\rangle \quad (2,38)$$

On constate donc que :

$$\frac{H_h \text{ ou } V_h \text{ ou } H_v}{(V_v)_{ailes}} = 3/4 \quad (2,39)$$

$$\text{soit } i/(I)_{ailes} = 6/7 \quad (2,40)$$

- le troisième terme ($C^{ste} B$) a la structure Brillouin-Rayleigh (23)

Ces résultats sont très importants car ils sont obtenus sans que l'on fasse intervenir les potentiels intermoléculaires ou les fonctions de distribution; le contrôle expérimental de ces prévisions est un élément important de la vérification du mécanisme proposé pour expliquer la dépolarisation.

II - 5 - Critique des hypothèses faites :

Une discussion concernant la validité d'un calcul de fluctuation de champ au premier ordre sera présentée après l'obtention de prévisions numériques de la dépolarisation dans les milieux denses. Nous allons revoir et discuter ici les principales hypothèses et simplifications faites au cours du calcul précédent :

1) Selon l'hypothèse 2 le déphasage lié aux propagations devient sans importance, seul intervient l'orientation du champ excitateur, et i est totalement dépolarisée par raison de symétrie. THEIMER et PAUL (25) contestent ce dernier point : ils font l'hypothèse que la réponse des molécules au champ excitateur peut être décrite par une densité de polarisabilité d'extension non négligeable devant la longueur d'onde ; les déphasages liés aux propagations interviennent alors et les raisons de symétrie précédemment invoquées ne jouent plus : i est donc partiellement polarisé. Cependant les résultats expérimentaux décrits plus loin sont en accord avec les conclusions de l'hypothèse 2 et en contradiction avec les prévi-

sions des auteurs précédents.

2) les molécules ayant une extension finie, le champ fluctuant peut varier très rapidement dans le volume moléculaire. Cet effet ne joue aucun rôle si l'on assimile la molécule à une répartition à symétrie sphérique de matière polarisable (40); nous en donnerons une démonstration au cours de l'étude des propriétés de $\vec{F}_f$. Cette simplification semble assez justifiée avec les gaz rares et les atomes hydrogénoïdes (25). Toutefois d'autres modèles moléculaires plus élaborés peuvent être proposés (41).

3) Nous avons déterminé en chaque point du milieu une source de rayonnement, mais nous avons traité de façon très élémentaire les interactions de cette source avec l'environnement, et, en particulier, nous avons ignoré les interactions à longue portée. Un traitement correct exige, d'une part, une meilleure connaissance des interactions à courte portée (ce qui peut être fait en prolongeant à un ordre plus élevé le calcul du champ effectif : nous montrerons que cela n'introduit pas de corrections très importantes), d'autre part, un traitement des interactions avec les molécules lointaines : en effet ces interactions font que le champ diffusé se propage non à la vitesse c mais à la vitesse c/v et, nous avons déjà noté que ceci n'apparaît pas comme une simple perturbation. Ces difficultés rendent douteuses la division des molécules environnantes en deux classes dont l'une n'induirait pas de fluctuation de champ, et rend même contestable la notion de constante diélectrique locale. Une façon semi-empirique de résoudre ce problème est de considérer que les molécules de D_{nf}^{ℓ} sont influencées par la molécule ℓ , de la même façon que si elles formaient un milieu continu homogène. Ces difficultés sont fondamentales mais elles affectent de la même façon le calcul de i et l , et sont de ce fait, probablement sans importance pour le calcul de η . Il n'en serait plus de même si on essayait de définir une intensité seule. Ainsi YVON (20) et FIXMAN (21) trouvent deux valeurs différentes du rapport Rayleigh, ce qui montre la nécessité de théories à la fois générales et formelles, comme celle tentée par la suite par YVON (42)

- III. ETUDE DU TAUX DE DEPOLARISATION A BASSE DENSITE

=====

III - I - Expression théorique :

Les couples a,m et p,q intervenant dans l'expression (2,33) s'orientent de façon indépendante sauf si a,m et p,q désignent effectivement le même couple de molécules, soit en identifiant a et p, m et q ou bien a et q, m et p. Or $\overline{S_{12}^{am}}$ est nul (la barre supérieure indique une moyenne dans une rotation d'ensemble du milieu); on en déduit que deux couples am et pq différents donnent une contribution nulle à l'expression (2,33). On peut donc assimiler dans cette expression les couples pq aux couples am comme il a été indiqué plus haut. Si on tient compte de l'égalité $S_{12}^{am} = S_{12}^{ma}$, l'expression (2,33) devient :

$$\eta = \frac{4 \alpha^2 V_M}{R T \chi_T} \sum' (S_{12}^{am})^2 \quad (3,1)$$

Ce résultat est numériquement double de celui donné par BUCKINGHAM et STEPHEN (22); ce facteur deux est un facteur d'interférence qui est une conséquence de la règle de réciprocité que nous avons écrite précédemment. Ce résultat est celui donné par KIELICH (24), et représente l'approximation pour les basses densités des calculs généraux de YVON (6) et FIXMAN (7). Il nous a semblé néanmoins intéressant de présenter nos calculs qui, tout en restant élémentaires, mettent en évidence les difficultés physiques résolues ou à résoudre et qui préparent l'exposé des parties originales : calcul de à haute densité, discussion de l'hypothèse fondamentale de la théorie de fluctuations de champ et étude des profils spectraux. Par ailleurs la formulation de (2,39) et (2,40) est originale.

De la formule (2,4) on déduit :

$$(S_{12}^{am})^2 = \frac{3}{5} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 (R^{am})^{-6} \quad (3,2)$$

et

$$\eta = \frac{12}{5} \left(\frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{V_M}{R T \chi_T} \langle r^{-6} \rangle \quad (3,3)$$

où $\langle r^{-6} \rangle = \left\langle \sum_m (R^{am})^{-6} \right\rangle = n \int r^{-6} g(r) 4\pi r^2 dr$

n est la densité numérique, $g(r)$ la fonction de distribution radiale. L'expression (3,3) est calculable pour différents types de potentiel intermoléculaire w .

III - 2. Détermination expérimentale du taux de dépolarisation :

III - 2.1. Description du montage :

On utilise un laser He-Ne de 20 mW fournissant un faisceau de lumière très bien polarisé; on fait tourner son plan de polarisation à l'aide d'une lame demi-onde. Ce faisceau traverse une cuve contenant le gaz sous pression dont on étudie la diffusion (fig.2). On peut analyser la polarisation de la lumière diffusée à angle droit grâce à un Wollaston, qui transmet deux faisceaux séparés, polarisés parallèlement et perpendiculairement à son plan de symétrie. Chacun des faisceaux peut être sélectionné indépendamment de l'autre à l'aide d'un diaphragme mobile O_3 et son intensité mesurée à l'aide d'un photomultiplicateur. On peut ainsi sélectionner et déterminer les quatre composantes du faisceau diffusé (V_v, V_h, H_v, H_h) qui correspondent à deux directions de vibration pour le faisceau incident (h ou v) et à deux directions (H ou V) pour le faisceau diffusé. En fait, le diaphragme mobile, le Wollaston et la lentille f_1 ne sont utilisés que pour l'analyse de la lumière diffusée et ne sont pas mis en place quand on se contente de la détermination globale de i et de I et de leur rapport η . Pour cette dernière mesure il suffit de déterminer les intensités totales minimales et maximales lors de la rotation de la lame demi-onde.

III - 2.2. Appareillage utilisé :

III - 2.2.1. Optique :

Le faisceau du laser Hélium-Néon comprend en plus de la raie $\lambda_0 = 6.328 \text{ \AA}$ utilisée un rayonnement infra-rouge

SCHEMA
EXPERIMENTAL

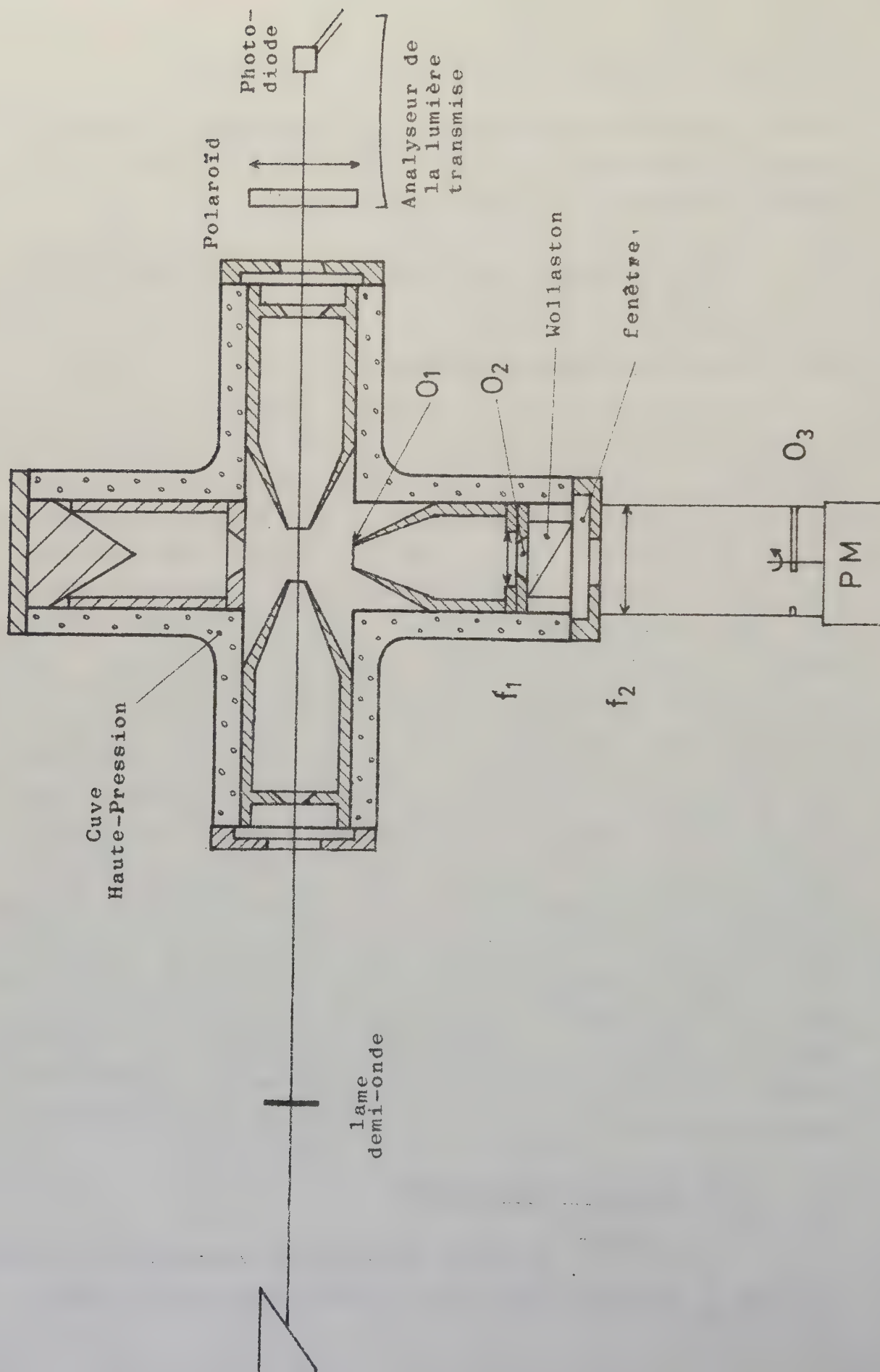


Figure 2

qu'il faut éliminer, surtout pour disposer du maximum de puissance sur la raie 6328 Å. Pour cela on place dans la cavité laser une lame inclinée à l'incidence brewstérienne atténuant fortement l'infra-rouge. Un soin particulier a été apporté à la réalisation d'un montage très stable : table d'expérience massive et solidaire de la table portant le laser, ensemble placé sur amortisseurs, laser monté sur banc de granit et réglages micrométriques à l'aide de supports stables. En effet, une très bonne définition de la géométrie de l'ensemble est indispensable, comme nous le verrons au cours de la discussion des corrections géométriques.

La difficulté expérimentale principale consiste en une définition soignée des polarisations, ce qui a été réalisée de la manière suivante : les faces des tubes du laser étant verticales, le champ électrique du faisceau laser est horizontal, donc parallèle au plan de diffusion et, en l'absence du rotateur de polarisation, on pourrait mesurer l'intensité i . Pour éliminer la très faible dépolarisation du faisceau laser on dispose, sur le trajet optique, un polariseur à Nicols. Par ailleurs, il faut éviter que les défauts de la lame demi-onde n'induisent une dépolarisation parasite qui fausserait la mesure de i ; à cette fin on ne la met en place que pour déterminer l'intensité I (ou V_v ou H_v), et on corrige la valeur de l'intensité diffusée en tenant compte de la transmission de la lame demi-onde qu'on éclipse pour mesurer i (ou V_h ou H_h).

- Les fenêtres de la cuve haute-pressure dépolarisent du fait des contraintes auxquelles elles sont soumises (bi-réfringence accidentelle). On contrôle cette dépolarisation du faisceau transmis à l'aide d'un polariseur et d'une cellule Radiotechnique BPY 13 ; toutefois l'important est de connaître la dépolarisation à l'intérieur de la cuve et la détermination de la dépolarisation par la fenêtre d'entrée est incertaine, nous discuterons ce point plus tard.

- La polarisation du faisceau diffusé est analysée grâce à un Wollaston situé à l'intérieur de la cuve haute-pressure dont

les deux prismes en quartz sont réunis par adhésion moléculaire, afin d'éviter l'emploi de colles susceptibles d'être dissoutes par le gaz comprimé. A cause de ce problème de pollution, nous n'avons pas utilisé de polaroïds dans la cuve, bien que les progrès récents en ce domaine laissent penser qu'ils seraient d'excellents outils d'analyse. En outre, il est nécessaire d'avoir des ouvertures importantes du faisceau diffusé pour que l'intensité soit mesurable.

Ceci impose l'emploi d'une fenêtre de sortie de grande surface qui a été prise en saphyr pour des raisons de résistance mécanique, la biréfringence du saphyr oblige à monter l'analyseur dans la cuve.

Pour limiter l'ouverture du faisceau diffusé on dispose de deux diaphragmes O_1 et O_2 ; une lentille f_1 de foyer O_1 est placée contre le Wollaston pour réduire à une valeur minimale la divergence des rayons traversant l'analyseur. L'indice du milieu diffusant varie avec la densité, ce qui modifie la focale de la lentille; pour limiter ce défaut nous avons utilisé un verre de très haut indice (F.e.D. $n = 1,94$, $f_1 = 9$ cm). Le diaphragme O_1 a un diamètre de 3 mm; la divergence des rayons, après traversée de f_1 , est donc de $3,3 \cdot 10^{-2}$ radian, sensiblement inférieure à l'angle dont sont séparés les axes des deux faisceaux, polarisés après traversée du Wollaston ($5,5 \cdot 10^{-2}$ rd). La marge de sécurité est suffisante pour opérer avec des densités d'argon inférieures à 200 Amagat, mais insuffisante à haute densité. En effet, en plus de la variation de la focale, la séparation du Wollaston dans le milieu est inférieure à celle dans le vide; ces séparations sont dans un rapport égal à l'inverse de l'indice du milieu. Pour l'argon cet indice vaut 1,2 pour une densité de 700 Amagat.

Pour obtenir un système de focale indépendante du milieu environnant, on peut remplacer la lentille unique par un système de deux lentilles accolées (une bi-convexe haut indice N_c , une biconcave bas indice N_D dont les sommes arith-

métriques des inverses des rayons de courbure sont respectivement A_C et A_D). Les variations de focales avec l'indice du milieu se compensent exactement si les rayons de courbure obéissent à la relation suivante :

$$A_C = \frac{N_D}{N_C - N_D} \frac{1}{f} \quad ; \quad A_D = \frac{N_C}{N_C - N_D} \frac{1}{f} \quad (3,4)$$

où f est la focale de l'ensemble.

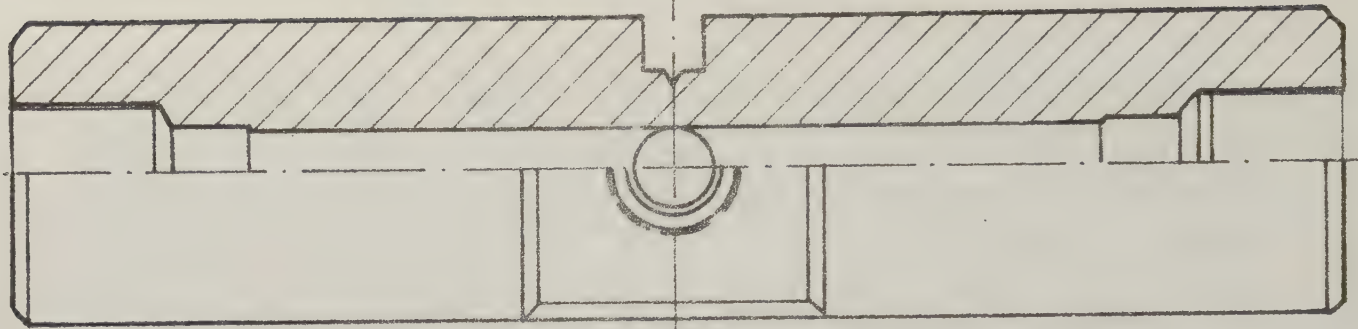
Enfin, une lentille f_2 extérieure à la cuve permet de conjuguer le diaphragme O_1 et le diaphragme de sélection des polarisations (fig. 2). Les différentes intensités sont mesurées à l'aide d'un photomultiplicateur (Radiotechnique XP 1002, cathode S 20) et d'un nanoampèremètre.

Pour éviter les réflexions parasites on place, à l'intérieur de la cuve haute pression des chemises en dural AU4G anodisées noir mat. Les diaphragmes ont été étudiés pour former des puits de lumière, et nous avons vérifié que l'intensité parasite était négligeable.

III - 2.2.2. Montage haute-pression :

Le gaz utilisé est comprimé à l'aide d'un compresseur thermique : il est condensé à la température de l'azote liquide puis évaporé; il traverse ensuite deux filtres dont l'un est fait en métal poreux qui a aussi pour rôle de limiter le débit et d'atteindre plus vite l'équilibre thermodynamique dans la cuve. La pression est mesurée avec des manomètres Heise. Le plan de la cuve est donné sur la figure 3. Les fenêtres situées sur le faisceau direct sont en matériau amorphe (quartz fondu) et sont posées sur des embases métalliques polies optiquement. L'étanchéité est assurée par contact optique. Le système de joints faits en téflon et argent est du type auto-serreur; un faible préserrage est alors suffisant pour assurer une très bonne étanchéité à la pression (fig. 4 a). Le Wollaston peut-être commandé grâce à un appa-

SCHEMA DE LA CUVE
HAUTE PRESSION



Echelle : 1/2

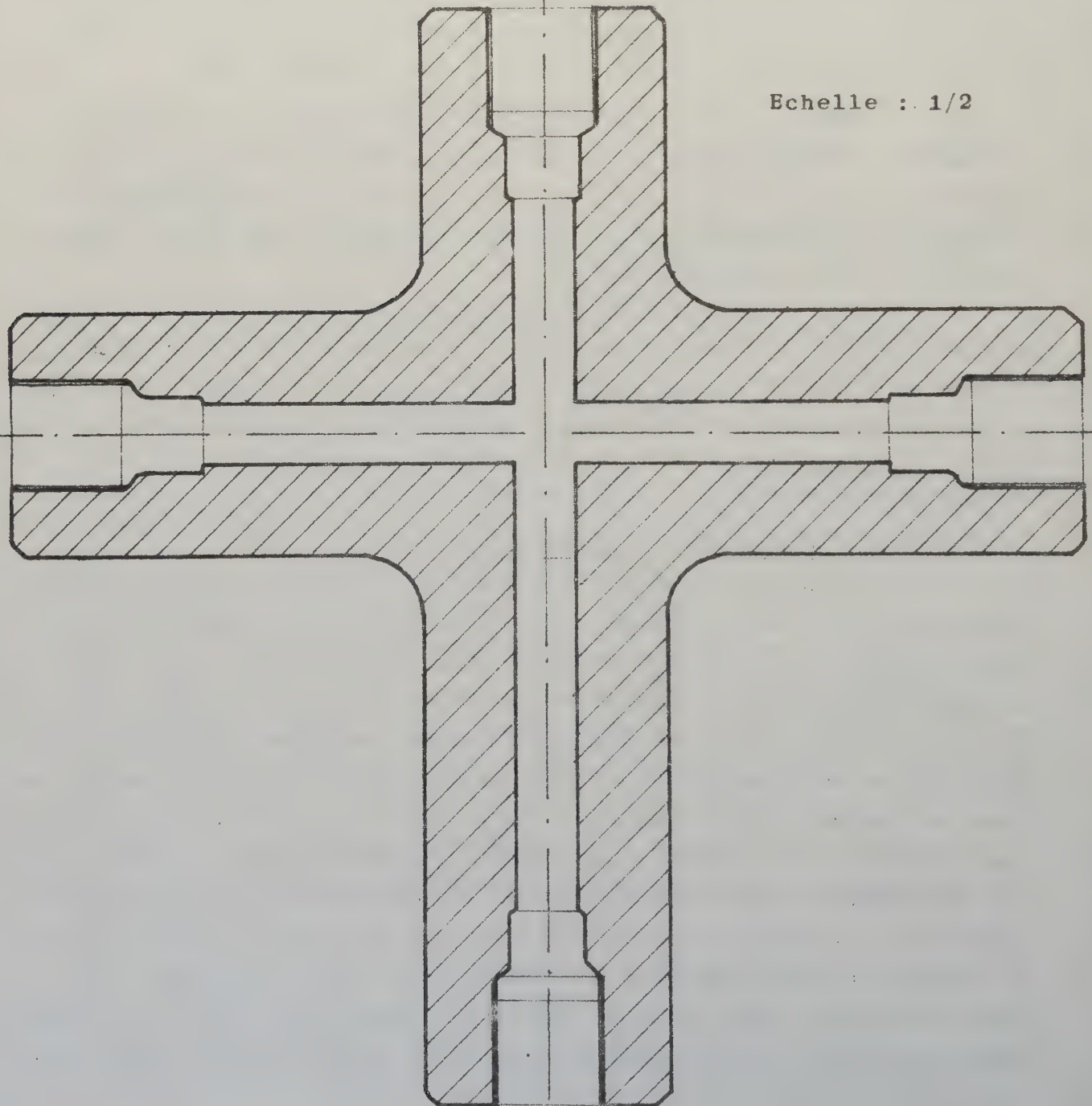
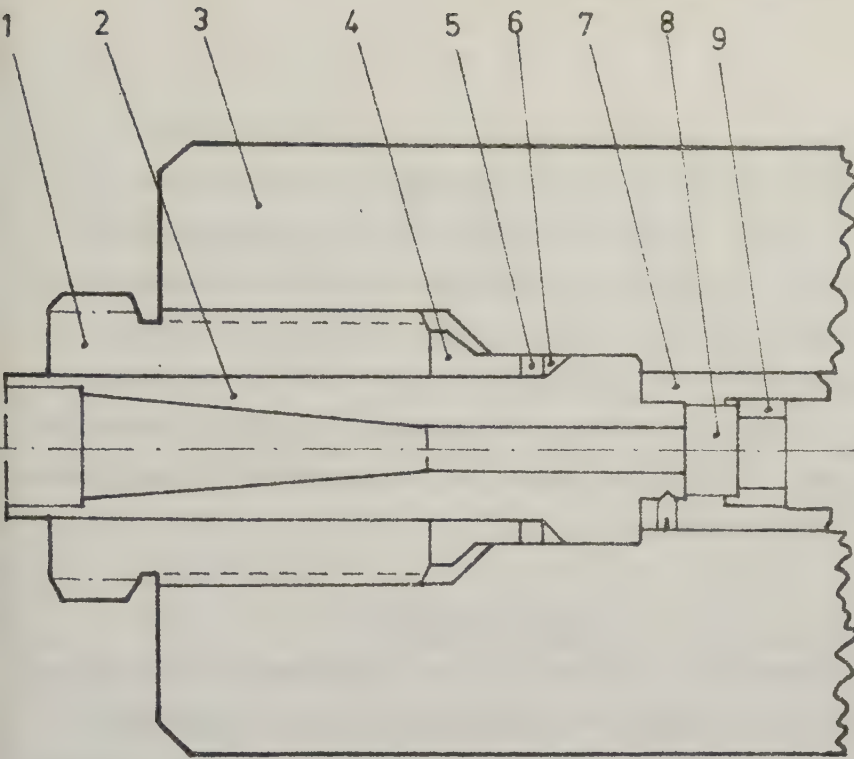


Figure 3

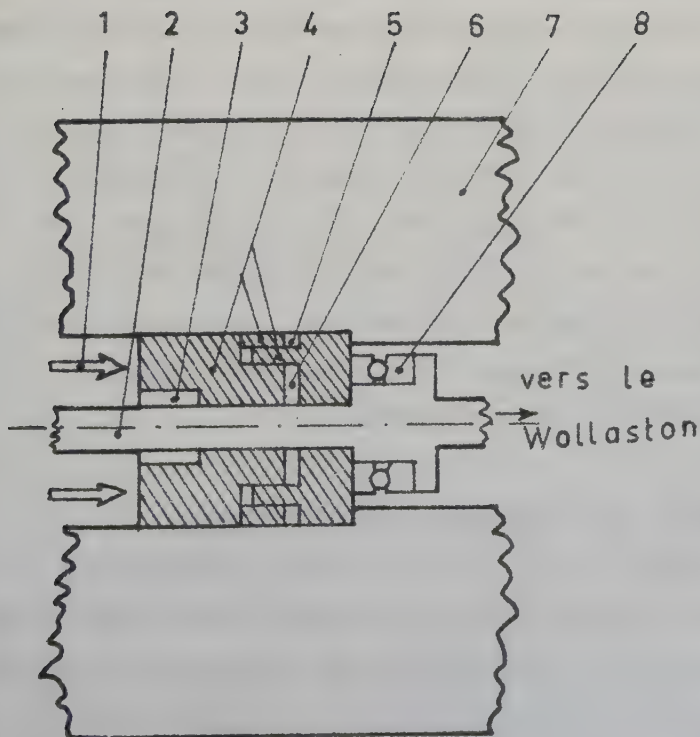
PLANS DE DETAIL



- (1) Ecrou de serrage
- (2) Porte-fenêtre
- (3) Cuve haute-pression
- (4) Transmission de poussée
- (5) Joint de téflon
- (6) Joint d'argent
- (7) Maintien de fenêtre
- (8) Fenêtre
- (9) Ecrou de maintien

Echelle : 1

Figure 4a



- (1) Poussée de l'écrou de serrage
- (2) Axe d'entraînement
- (3) Palier en bronze
- (4) Pièces de serrage des joints (hachurées)
- (5) Joint de téflon extérieur
- (6) Joint de téflon intérieur
- (7) Cuve haute-pression
- (8) Roulement à billes

Echelle : 1

Figure 4b

reil qui traverse la totalité de la cuve haute pression et qui est introduit par la branche de la cuve opposée à la fenêtre de sortie du rayonnement diffusé. Un joint en T et un roulement à billes (fig. 4 b) permettent de faire tourner la tige de commande qui est reliée au Wollaston par un tube creux formant chemise; ce tube est intérieurement fileté pour recevoir les différents accessoires nécessaires : lentille, diaphragmes, puits de lumière et analyseur ; des fentes, aménagées sur les flancs du tube laissent passer le faisceau excitateur.

III - 2.3. Contrôles préalables aux expériences :

Nous avons contrôlé la linéarité du photomultiplicateur et de la cellule BPY 13 de la manière suivante : les réglages étant effectués pour la détermination de l'intensité I, on interpose sur le faisceau excitateur des atténuateurs optiques de densités comprises entre 0 et 3,3 préalablement étalonnées par les services de l'Institut d'Optique : on peut ainsi contrôler la linéarité de l'ensemble détecteurs et appareils de mesure, dans une gamme d'intensité qui reproduit bien celle utilisée en cours de manipulation (la valeur expérimentale de i/I est comprise entre 10^{-3} et 10^{-2}). Avant chaque mesure on vérifie que les deux faisceaux polarisés sont effectivement séparés par le Wollaston de la façon suivante : on introduit dans la cuve un cône métallique coaxial au faisceau excitateur et on observe la lumière réfléchie dans la direction de diffusion. On place ensuite le diaphragme mobile de façon à ce qu'il soit le conjugué du diaphragme O_1 , et on vérifie qu'il permet d'isoler l'une ou l'autre des deux polarisations. En cours d'expérience on contrôle la dépolarisation du faisceau excitateur transmis.

III - 2.4. Principaux réglages du montage expérimental :

Nous réglons l'orientation du polariseur placé sur le faisceau incident en rendant minimale l'intensité totale diffusée. Nous orientons ensuite le polaroïd d'analyse du faisceau transmis

de façon que le signal fourni par la photodiode soit minimal. Puis introduisons le cône réflecteur dans la cuve pour préciser la géométrie du faisceau diffusé; on règle alors grossièrement l'orientation du Wollaston et on met en place le diaphragme sélecteur. Le gaz étant remis dans la cuve haute pression, on introduit la lame demi-onde que l'on oriente pour que l'intensité diffusée soit maximale pour une position du diaphragme mobile correspondant à la sélection de Vv. On effectue ensuite un réglage précis de l'orientation du Wollaston en rendant minimale l'intensité de la composante Hv. On peut alors effectuer les mesures. On remarquera que les incertitudes sur les différents réglages n'introduisent pas d'erreur de mesure car elles se traduisent par des corrections constantes du taux de dépolarisation; or le taux de dépolarisation "vrai" est la différence entre la valeur mesurée et la valeur expérimentale extrapolée à densité nulle et les corrections constantes sont de ce fait éliminées. Il faut cependant que les réglages restent inchangés en cours de manipulation pour que ces corrections restent effectivement constantes.

III - 2.5. Déterminations expérimentales :

III - 2.5.1. Mesure du taux de dépolarisation :

Pour cette mesure on utilise un montage très simplifié, ne comportant aucune lentille, ni Wollaston, ni diaphragme mobile du côté de l'observation. On détermine le taux de dépolarisation $\eta = i/I$ en fonction d'une variable ξ définie en tenant compte de l'expression (4,21) :

$$\xi = \rho \frac{V_H}{RTXT} \frac{\int y(r) r^{-6} dr}{\int e^{-\frac{w}{4\pi r}} r^{-6} dr} \left(1 - \frac{\rho}{\rho_0}\right)^2 = \alpha \left(1 - \frac{\rho}{\rho_0}\right)^2 \quad (3,5)$$

ρ_0 est la densité à l'état liquide (pour l'argon $\rho_0 \approx 800 \text{ Am}$, pour le méthane $\rho_0 \approx 580 \text{ Am}$)

A très basse densité ξ se confond avec la densité ρ . Le choix de la variable ξ vient de ce que nous établirons théoriquement une relation linéaire entre η et ξ :

$$\eta = A \xi \quad (3,6)$$

$$\text{où } A = \frac{12}{5} \left(\frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 n_0 \int (r)^{-6} \left(e^{-\frac{w}{4\pi r}} \right) dr \quad (3,7)$$

Nous avons établi (3,3) pour les milieux dilués, la formule $\eta = A\alpha$ identique à (3,5) au facteur $(1 - e/e_0)^2$ près qui reste voisin de 1 à basse densité; ce terme représente un facteur d'interférence entre les différents couples et sera établi plus loin. A basse densité le terme $u = \int g(r) r^{-6} d\tau / \int (\exp - \frac{w}{kT}) r^{-6} d\tau$ est voisin de 1 ; on se contente de calculer ce rapport en admettant que le potentiel intermoléculaire est un potentiel de sphère rigide (Ar: $\sigma_0 = 3,405 \text{ \AA}$, CH_4 : $\sigma_0 = 3,81 \text{ \AA}$). A basse densité la connaissance de $g(r)$ (43) permet de calculer u :

$$u = 1 + \pi/4 (1/6 + \log_e 2) n_0 \sigma_0^3 e \quad (3,8)$$

La connaissance de l'équation d'état (44) (45) permet de calculer tous les termes intervenant dans ξ .

Les courbes $\eta(\xi)$ ne passent pas par l'origine, à cause d'une définition géométrique insuffisante des faisceaux. Nous discuterons plus tard ce point, mais nous donnerons en général la courbe $\eta(\xi) - \eta(0)$ en fonction de ξ , qui représente le taux de dépolarisation "vrai". Les résultats sont reportés sur la figure 5 pour l'argon et le méthane à température ambiante. Les gammes de pression sont respectivement de 0-200 et 0-120 Atmosphère. Les courbes sont bien linéaires en fonction de ξ , les pentes étant respectivement égales à $(1,77 \pm 0,06) 10^{-5}$ et $(3,59 \pm 0,08) 10^{-5}$. Chaque point des courbes représente la moyenne de six mesures. Pour le méthane, une difficulté supplémentaire provient des raies Raman vibrationnelles ; en fait, la raie la plus proche se trouve du côté Stokes avec un écart de fréquence $\sigma = 2914 \text{ cm}^{-1}$, et tombe hors de la zone de réponse du photomultiplicateur, et il n'y a pas de raies rotationnelles pures puisque, dans l'état fondamental, l'ellipsoïde de polarisabilité se réduit à une sphère.

III - 2.5.2. Mesure de chacune des composantes dépolarisées :

Pour l'argon, nous avons effectué séparément les mesures des rapports V_h/V_v , H_h/V_v et H_v/V_v . Nous avons alors opéré avec le Wollaston et ses annexes. Pour éliminer la sensibilité du photo-

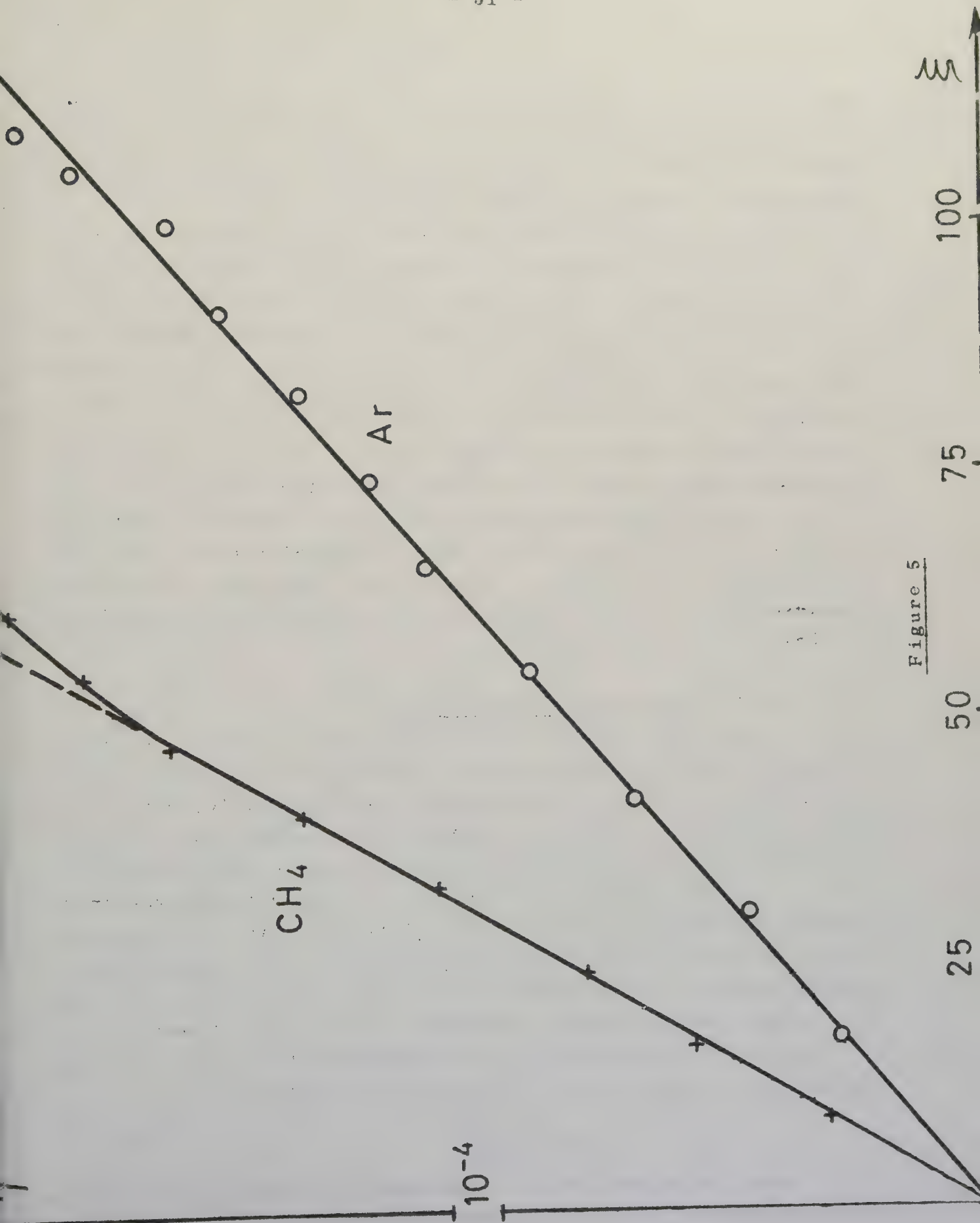


Figure 5

multiplicateur à la polarisation et à la localisation du faisceau sur la photocathode, les mesures ont été faites pour quatre différentes orientations du photomultiplicateur obtenues en le faisant tourner chaque fois de 90° sur son axe.

Les courbes V_h/V_v , H_h/V_v sont, à la précision des mesures, des droites en fonction de la variable $\tilde{z}$, avec des pentes respectives égales à $(0,88 \pm 0,08) 10^{-5}$ et $(0,81 \pm 0,08) 10^{-5}$ (fig. 6). Ces valeurs sont à comparer à la pente du rapport $i/I_\#$ ($V_h + H_h$)/ V_v en fonction de $\tilde{z}$ soit $(1,77 \pm 0,06) 10^{-5}$. On voit que i est totalement dépolarisée, à la précision des mesures. Pour contrôler ce point, nous avons comparé (Fig. 7) les valeurs de H_v/V_v et de H_h/V_v tirées d'une seule série de mesures. La précision est alors médiocre car il faut séparer maintenant H_v du faisceau V_v très intense. Cependant, dans les limites de cette précision, l'égalité $H_v = H_h$ est vérifiée. Ainsi les égalités $H_h = V_h$ et $H_v = H_h$ semblent bien réalisées, l'une des deux entraînant d'ailleurs obligatoirement l'autre, puisque, selon le principe de réciprocité (38) H_v et V_h sont égaux.

III - 2.5.3. Corrections géométriques :

La valeur de η ne s'annule pas avec la densité du milieu diffusant : ainsi, dans les mesures faites à haute densité la valeur de η_0 (valeur de η extrapolée à densité nulle) est de $1,63 10^{-3}$, alors que la dépolarisation doit être nulle. Nous voyons à ce fait deux explications principales d'ordre expérimental :

1) les diaphragmes disposés sur l'axe d'observation délimitent un faisceau diffusé d'ouverture angulaire faible mais finie. Un dipôle oscillant suivant l'axe des diaphragmes peut émettre dans cet angle solide et avoir une contribution non nulle à i . Ainsi, pour une valeur théorique de i nulle, on montre aisément que, si le diaphragme O_1 est uniformément éclairé, la valeur expérimentale mesurée de η est égale à η_G défini par :

$$\eta_G = \frac{\phi_1^2 + \phi_2^2}{2d^2} \quad (3,9)$$

ϕ_1, ϕ_2 étant les diamètres des diaphragmes limitant l'ouverture du faisceau diffusé, d la distance des diaphragmes.

$$\frac{H_h}{V_v} = 0$$

Ar

$$\frac{V_h}{V_v} = \Delta$$

-4

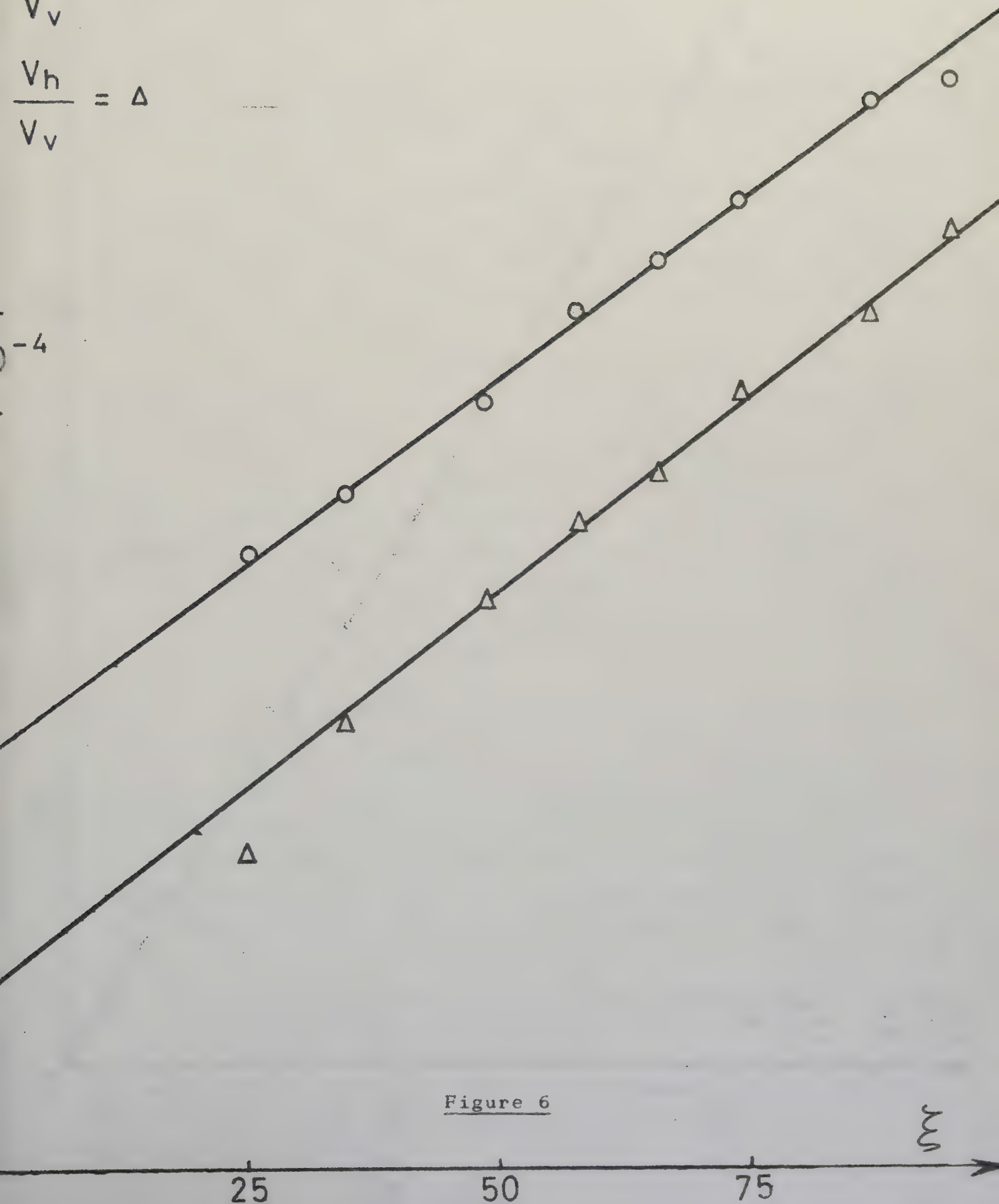


Figure 6

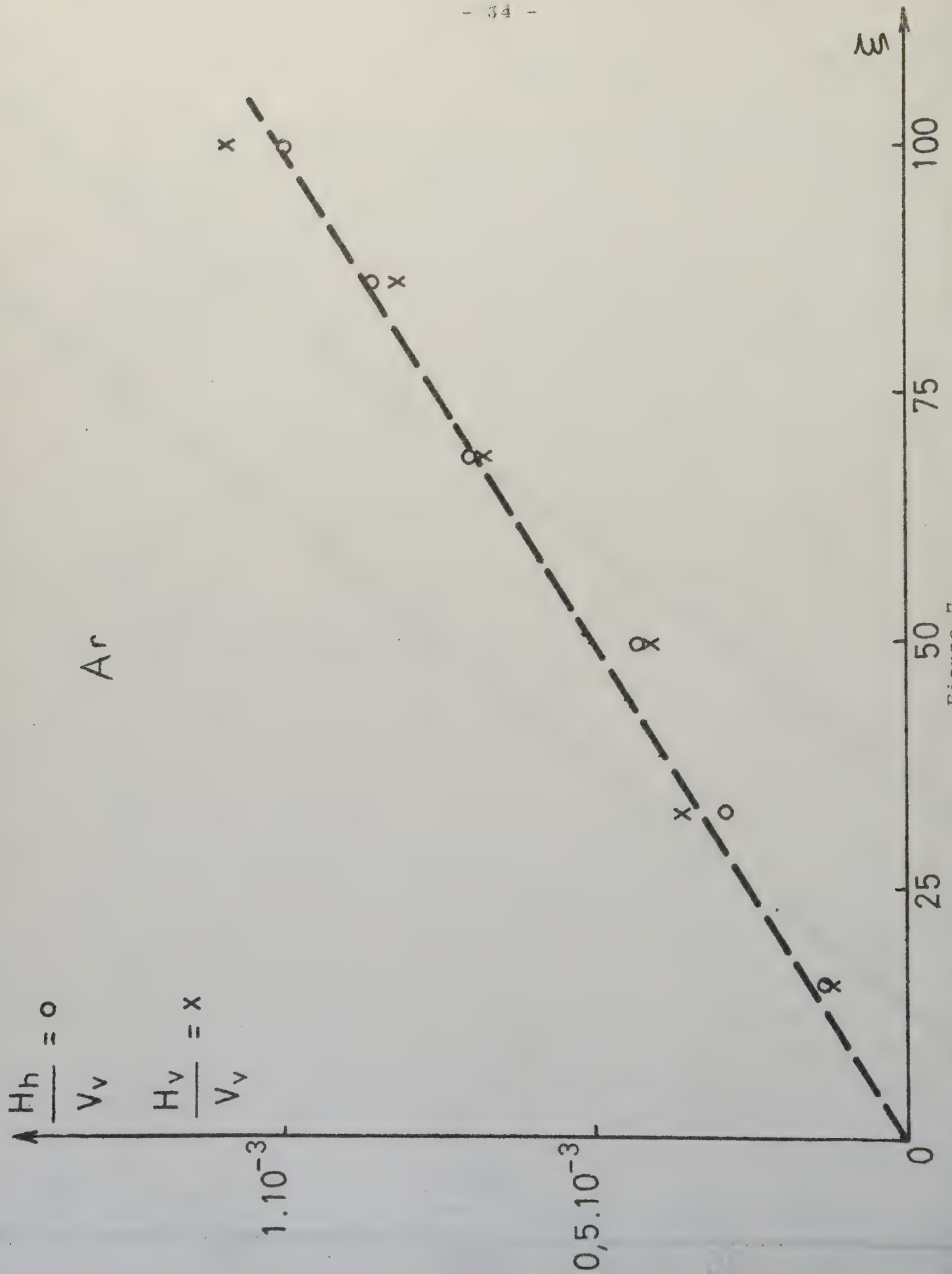


Figure 7

Pour une valeur réelle de η , égale à η_v , la valeur expérimentale de η a pour expression :

$$\eta_{\text{exp}} = \alpha + \eta_G - \frac{\eta_G \eta_v}{2} + \dots \quad (3,10)$$

Avec les diaphragmes employés η_G vaut numériquement $1,34 \cdot 10^{-3}$; le terme $\frac{\eta_G \eta_v}{2}$ est très inférieur aux erreurs de mesure et on peut négliger les variations du terme correctif $\eta_G - \frac{\eta_G \eta_v}{2}$ lorsque η_v varie. Nous appellerons cette correction : correction d'ouverture finie du faisceau.

2) la lumière diffusée par le gaz comprimé dans des directions différentes de celles sélectionnées par les diaphragmes peut néanmoins être recueillie, par suite des réflexions parasites. Cette lumière ne peut perturber sensiblement que la mesure de i et son intensité est pratiquement proportionnelle à I ; en effet l'intensité totale diffusée varie sensiblement comme I , puisque la valeur de η est petite; la correction à effectuer pour éliminer cet effet au cours de la détermination du taux de dépolarisation est ainsi pratiquement constante. Nous attribuons à cet effet la contribution supplémentaire $\eta_c - \eta_G$ soit :

$$1,63 \cdot 10^{-3} - 1,34 \cdot 10^{-3} = 0,29 \cdot 10^{-3}$$

Ces corrections (1) + (2) sont pratiquement constantes et pour avoir la valeur corrigée du rapport i/I , il suffit de retrancher aux valeurs expérimentales de ce rapport sa valeur extrapolée à densité nulle. Pour cela nous reportons en général les résultats de nos mesures sur les graphiques en choisissant une origine arbitraire, puisque seules importent les variations de η .

III - 2.6. Pourquoi caractériser la dépolarisation par le rapport $(Hh + Vh) / (Vv + Hv)$?

De façon usuelle on caractérise la dépolarisation par le rapport Hv/Vv mais nous avons préféré mesurer le rapport $(Hh + Vh)/(Vv + Hv)$. Nous allons comparer les avantages et inconvénients des deux méthodes :

- l'importance des corrections géométriques et l'influence de la dépolarisation du faisceau excitateur par les fenêtres au cours de la mesure de η sont des arguments importants en faveur de la mesure du rapport H_v/V_v qui est peu perturbé par ces phénomènes,

- en revanche, la mesure de η est avantageuse car elle dispense d'utiliser un analyseur placé à l'intérieur de la cuve. Le Wolleston oblige en effet à limiter l'étendue des faisceaux diffusés et, pour une géométrie donnée, H_v n'est que la moitié de $H_h + V_h$: la perte de lumière est donc importante. Le plus grand inconvénient de l'analyseur est l'importance des réflexions parasites : le rapport $(H_v/V_v)_0$ est toujours très supérieur à η_0 et il est difficile de supposer que cette correction reste constante, car les variations de l'indice du milieu modifient la géométrie du faisceau (voir le paragraphe III.2.2.2). Enfin, le fait que H_v et V_v suivent deux trajets différents est une cause d'erreur (tandis que i et I suivent le même trajet). On remarquera, par ailleurs, que cette différence de trajet existe aussi lors de la mesure de H_h/V_v , ce qui explique peut-être que la pente de V_h/V_v soit plus proche de la moitié de celle de η que ne l'est la pente de H_h/V_v (paragraphe III.2.5.2.). Toutes ces raisons nous ont fait préférer la mesure de η à celle de H_v/V_v . En outre, les corrections géométriques intervenant dans η peuvent être éliminées si on considère la quantité $\eta - \eta_0$, à condition de travailler avec une géométrie rigoureusement constante ; le faire n'est pas aisé car les mesures sont très longues. Pour s'assurer de cette constance nous contrôlons un point particulier, plusieurs fois au cours d'un cycle de mesures. Enfin on peut remarquer que, du fait de la dépolarisation importante de i , la mauvaise séparation des faisceaux polarisés composant i est sans conséquence ; l'analyse de i est donc beaucoup plus sûre que celle de I , et achève de déterminer les différents taux de dépolarisation quand η est connu si l'on tient compte de l'égalité $H_v = V_h$. En conclusion, il semble que, compte tenu des outils employés, le choix des mesures était judicieux. Par contre, l'emploi de polaroïds dans la

cuve représenterait un progrès notable, et pourrait modifier complètement ces conclusions. Cet emploi ne sera cependant possible que lorsque l'on pourra prouver que les polaroids ne polluent pas le gaz.

III - 3. Confrontation entre théories et expériences :

Dans ce paragraphe nous comparons entre elles les différentes intensités dues aux fluctuations de moment dipolaire ($H_v, V_h, H_h, V_{v \text{ ailes}}$) et, de plus, nous les comparons à l'intensité de la diffusion Rayleigh ($V_v - V_{v \text{ ailes}}$, pratiquement 1).

III - 3.1. Comparaison entre elles des différentes intensités dues aux fluctuations de moment dipolaire :

La mesure, pour l'argon, des pentes des courbes H_h/V_v , V_h/V_v , $\eta = (V_h + H_h) / (V_v + H_h) \neq (V_h + H_h)/V_v$ en fonction de ξ fournit respectivement les valeurs $(0,81 \pm 0,08) 10^{-5}$, $(0,88 \pm 0,08) 10^{-5}$, $(1,77 \pm 0,06) 10^{-5}$; On en déduit que les rapports $H_h/(H_h + V_h)$ et $V_h/(H_h + V_h)$ ont respectivement les valeurs $(0,46 \pm 0,09)$ et $(0,50 \pm 0,09)$; on a vu aussi, avec une précision très médiocre toutefois, que le rapport H_v/V_h était de l'ordre de 1. A partir des mesures faites pour l'argon, on peut dresser le tableau I suivant :

- Tableau I -

Rapport	$\frac{Hh}{Hh + Vh}$			$\frac{Vh}{Hh + Vh}$			$\frac{Hv}{Vh}$	$\frac{Hv}{(Vv)_{ailes}}$		
Valeurs expérimentales	0,46 ± 0,09			0,50 ± 0,09			~1	(1) 0,86±0,04	(2) 0,72±0,02	
Références	ce travail							(31)	(46)	
Valeurs théoriques	1/2	0,71	(4) 1/2	1/2	0,29	(4) 1/2	1	0,75	0,04 ~ (3) 0,06	
Références	ce travail	(25)	(30)	ce travail	(25)	(30)	(38)	ce travail	(25) (30)	

(1) : cette mesure n'est pas le rapport des intensités de Hv et Vv_{ailes} intégrées sur tout le profil spectral, mais simplement le rapport des intensités diffusées dans un intervalle spectral donné (à 10 cm^{-1} de la fréquence excitatrice).

(2) : ce résultat est obtenu pour l'argon liquide, il peut néanmoins prendre place ici, car la valeur théorique que nous avons donnée ne dépend pas de la densité.

(3) : le rapport $Hv/(Vv)_{\text{ailes}}$ n'est pas donné pour la valeur totale de ces intensités. A chaque fréquence, ce rapport varie entre 0,05 et 0,10 ; le chiffre que nous avons indiqué n'est qu'une moyenne plausible.

(4) : Le chiffre $I/2$ n'est pas explicitement donné par les auteurs, cependant, il découle de la théorie de couples employée.

Le tableau I montre qu'une théorie de fluctuations de champ rend très bien compte des résultats expérimentaux obtenus par divers auteurs et par nous-mêmes. En outre, le rapport $Hv/(Vv)_{\text{ailes}}$ a été mesuré par W.S. GORNALL, H.E. HOWARDLOCK et B.P. STOICHEFF (46) pour de nombreux liquides (Xe , CCl_4 , SiCl_4 , TiCl_4 , SnCl_4 , SnBr_4 , $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ et $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ et $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$) et a été trouvé toujours égal à $3/4$, en accord avec nos calculs.

III.3.2. Comparaison des intensités dépolarisées et de la diffusion Rayleigh :

Nous allons confronter les valeurs des composantes dépolarisées, mesurées en utilisant comme référence l'intensité diffusée Rayleigh (soit pratiquement I), et les valeurs calculées théoriquement. L'égalité des différentes composantes dépolarisées, établie au paragraphe précédent, montre qu'il suffit d'étudier un seul taux de dépolarisation, par exemple η . Nous avons établi théoriquement et vérifié expérimentalement que le rapport η/ξ était une constante A , dont la valeur expérimentale est égale à $(1,77 \pm 0,06) 10^{-5}$ pour l'argon, à $(3,59 \pm 0,08) 10^{-5}$ pour le méthane ; la valeur théorique de A est donnée par :

$$A = \left(\frac{12}{5}\right) \left(\frac{n}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 n_0 \int_0^\infty r^{-6} e^{-\frac{W}{kT}} dr \quad (3,II)$$

A dépend du potentiel intermoléculaire w , et nous avons calculé

sa valeur pour 3 types de potentiel :

1) les molécules sont assimilées à des sphères rigides

($w = \infty$ pour $r < \sigma_0$ $w = 0$ pour $r > \sigma_0$), la valeur de A est alors :

$$A = \frac{16\pi}{5} \left(\frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{n_0}{\sigma_0^3} \quad (3,12)$$

2) les molécules sont considérées comme des sphères rigides ayant un potentiel attractif type Lennard-Jonnes ($w = \infty$ pour $r < \sigma_0$, $w = 4\epsilon \left[\left(\sigma_0/r \right)^{12} - \left(\sigma_0/r \right)^6 \right]$ pour $r > \sigma_0$). Le calcul de A peut se faire alors en développant le terme de Boltzmann.

3) le potentiel est du type Lennard-Jonnes. La valeur de A est alors :

$$A = \left(\frac{4\pi}{5} \right) \frac{1}{\sigma_0^3} H_6(y) \left(\frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 n_0 \quad (3,13)$$

où $y = 2(\epsilon/kT)^{1/12}$. Les fonctions $H_n(y)$ ont été définies et calculées par BUCKINGHAM et POPLE (47).

On a adopté les valeurs numériques suivantes, dans le système C.G.S. non rationalisé ($4\pi\epsilon_0 = 1$) :

- pour l'argon $\alpha = 1,63 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$, $\sigma_0 = 3,405 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$,
 $\epsilon/k = 120^\circ \text{ K}$,
- pour le méthane $\alpha = 2,60 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$, $\sigma_0 = 3,81 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$,
 $\epsilon/k = 140^\circ \text{ K}$.

Le potentiel 3 représente bien le 2^{ème} terme du viriel thermodynamique, le potentiel 2 la fonction $g(r)$ pour l'argon liquide. Le tableau II indique comment la valeur calculée de A dépend du choix de w

Tableau II : Valeur de $10^5 A = 10^5 \eta/\epsilon$

Gaz	valeurs expérimentales	prévisions théoriques				
		notre calcul			LEVINE et BIRNBAUM	THEIMER et PAUL
		potentiel 1	potentiel 2	potentiel 3		
Ar	$1,77 \pm 0,06$	1,82	2,28	2,65	25 ⁽¹⁾	4,0 ⁽²⁾
CH ₄	$3,59 \pm 0,08$	3,31	4,30	4,82		

(1) La valeur 25 est une estimation approximative. La valeur prévue pour le rapport H_v/V_v est de l'ordre de 10^{-2} ($\eta \sim 2 \cdot 10^{-2}$) pour une densité ρ de l'ordre de 100 Am. ($\eta \sim 80$). On en déduit que η/ϵ vaut environ $25 \cdot 10^{-5}$.

(2) Cette valeur représente la limite basse densité du rapport. Les calculs de BUCKINGHAM et STEPHEN (22) et ceux de KIELICH (24) fournissent une relation du type $\eta = A'x$, les variables x et ξ se confondent à très basse densité ; la valeur de A' déduite du travail (22) est la moitié de la valeur de A que nous avons calculée, la valeur de A' déduite de (24) est la même que la valeur de A que nous avons calculée. A très basse densité nous retrouvons ainsi la formule de KIELICH, dans les moyennes densités nous tenons compte des interférences entre couples et η est bien linéaire avec la variable ξ .

Nous constatons qu'il y a assez bon accord entre nos calculs et les résultats expérimentaux.

IV - ETUDE DE LA DEPOLARISATION A HAUTE DENSITE

IV-I - Expression théorique du taux de dépolarisation :

IV-I-I - Généralités -

Nous avons vu que la partie fluctuante du champ peut s'écrire :

$$\vec{E}_f = \alpha \sum' S^{lm} \vec{G}^L \quad (4,1)$$

A haute densité les différentes molécules m entourant ℓ tendent, du fait des encombrements moléculaires, à réaliser un environnement régulier ; les différents couples ℓm ne peuvent être considérés comme indépendants. Plus précisément nous savons que, dans une moyenne angulaire, S^{lm} est nul ($S^{lm} = 0$) ; l'ordre qui apparaît dans le milieu se traduit par une atténuation des fluctuations de champ. Selon la règle de réciprocité, cet ordre tend à annuler la somme $\sum_f$ des dipôles induits par ℓ dans son proche environnement. Il s'ensuit que l'intensité dépolarisée i est fortement diminuée par ces phénomènes d'interférence exprimant l'atténuation des fluctuations dans le milieu. Pour mettre en évidence cet effet avec l'argon, nous avons donné, sur la figure 8, la variation du rapport $\eta_{\text{exp}} / \eta_{\text{th. couples ind.}}$ en fonction de la densité du gaz. (η_{exp} est la valeur mesurée du taux de dépolarisation, $\eta_{\text{th. couples ind.}}$ sa valeur déterminée dans une théorie de couples indépendants). Nous parlerons par la suite de la mesure de η_{exp} , nous avons vu (III.I) que

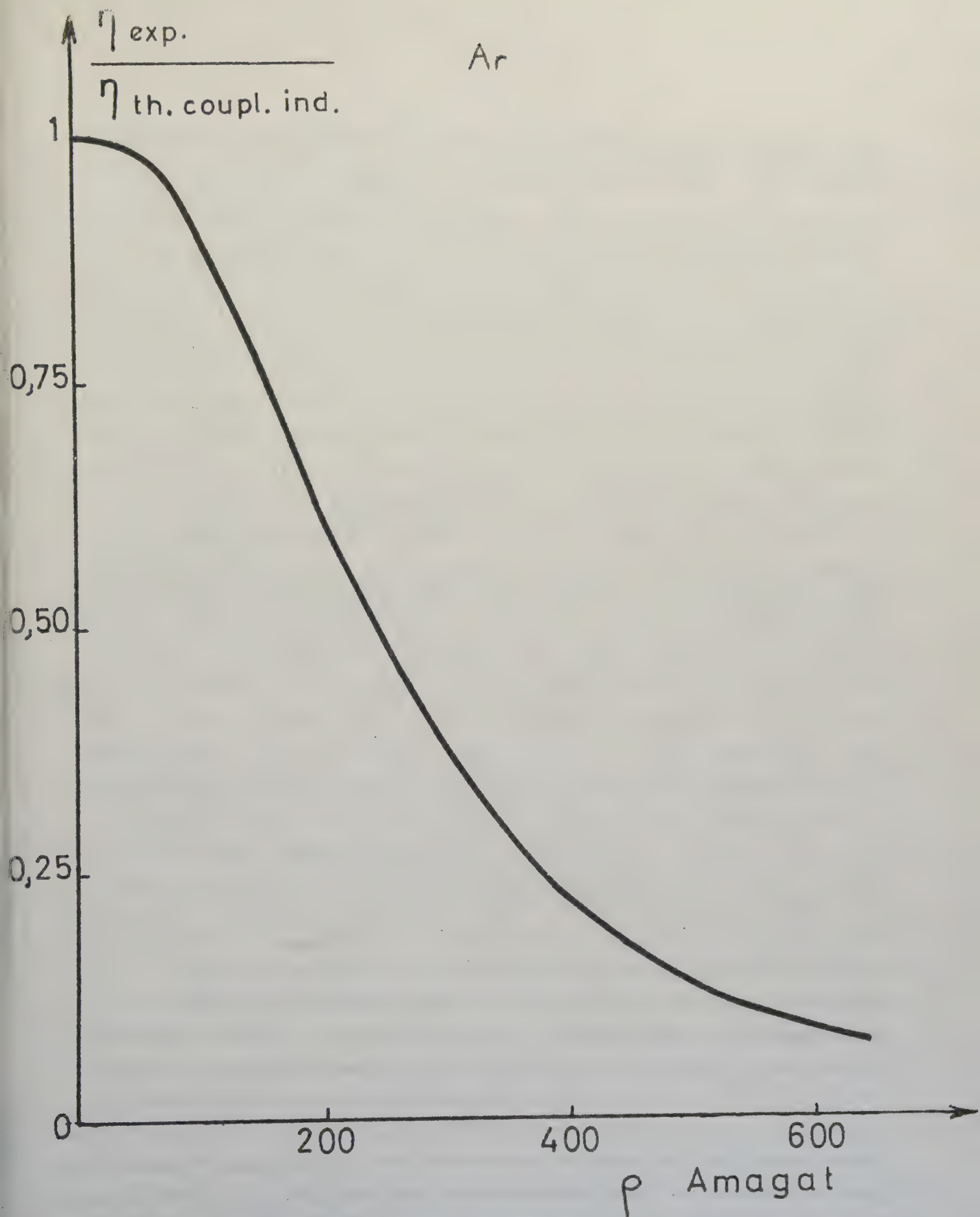


Figure 8

η th. couples ind. valait $A x$ et nous avons mesuré pour A la valeur $1,77 \cdot 10^{-5}$. A haute densité le rapport $\eta_{\text{exp}}/A x$ tend vers zéro, indiquant qu'une théorie de couples indépendants ne s'applique plus. Un des buts de la partie théorique de ce travail est de rendre compte de ces interférences destructives. Nous discuterons d'abord quelques cas fictifs pour lesquels les interférences sont totalement destructives. Nous pouvons en citer deux :

- 1) Le milieu entourant chaque molécule peut être assimilé à un milieu continu homogène, la molécule considérée étant au centre d'une sphère creusée dans le milieu. Dans ce cas, il n'y a pas de fluctuation de champ, ce qui entraîne la nullité de i .
- 2) Le milieu entourant chaque molécule ℓ est symétrique par rapport à la direction de diffusion. On vérifie immédiatement que les composantes de F_f^{ℓ} perpendiculaires à cette direction sont nulles. En effet il suffit d'associer les éléments perturbateurs symétriques, ainsi la molécule ℓ ne participe pas aux fluctuations de champ : son moment dipolaire est totalement polarisé et les moments dipolaires dépolarisés induits par ℓ en D_f^{ℓ} ont une somme nulle. En fait, dans tous les cas le champ moyen est totalement polarisé et seules les fluctuations dépolarisent. Il est intéressant de noter ce parallèle avec la diffusion Rayleigh usuelle : dans ce dernier cas le champ moyen diffusé est détruit par des phénomènes d'interférence liées aux propagations ; les fluctuations, sources de diffusion, portent sur le peuplement de volumes de dimensions comparables à la longueur d'onde excitatrice, qui contiennent un nombre très élevé de molécules ; les données tirées de l'étude de la diffusion Rayleigh usuelle sont macroscopiques. Par contre, dans le cas de la partie dépolarisée, l'intensité diffusée fait intervenir à basse densité la moyenne $\langle \sum' (R^{\text{am}})^{-6} \rangle$; pratiquement les molécules m qui perturbent la molécule a sont à une distance de celle-ci inférieure à $2 \sigma_0$ et sont de ce fait en nombre restreint. Les phénomènes d'interférence portent alors sur les orientations des couples a . L'étude de la dépolarisation conduit à une connaissance plus intime de la matière

que celle de la diffusion Rayleigh usuelle. Elle pourrait être ainsi une méthode commode de contrôle des modèles proposés pour représenter les milieux denses.

A haute densité, nous tenterons d'explicitier les fluctuations sources de la diffusion dépolarisée à l'aide de deux modèles bien connus de milieux denses : un modèle lacunaire (ML) et un modèle de cage (MC). Pour ces deux modèles l'hypothèse fondamentale constitutive, que nous noterons hypothèse 1 (H1) peut s'énoncer ainsi :

- en moyenne la partie du champ responsable de la dépolarisation est nulle : $\langle \vec{F}_f \rangle = 0$ (H1)

La règle de réciprocité entraîne la conséquence suivante :

- en moyenne le moment dipolaire total induit par β dans D_f^{β} est nul (H2)

Ces hypothèses représentent des propriétés moyennes du milieu réel. Nous montrerons par la suite que, dans le cadre de chacun des modèles proposés, il existe une distribution particulièrement régulière dont les propriétés sont les propriétés moyennes du milieu. L'existence d'une intensité i indique que les distributions moléculaires s'écartent en général de cette distribution régulière. Pour explicitier les propriétés remarquables de $\vec{F}_f$ nous allons décrire ces modèles.

IV-1-2 - Modèles de milieux denses :

IV-1-2-1 - Modèle lacunaire (ML)

On admet pour ce modèle les hypothèses constitutives suivantes :

- Les emplacements possibles des centres moléculaires forment les noeuds d'un réseau dont la géométrie se conserve quelle que soit la densité. A une densité ρ_0 élevée (prise voisine de celles observées à l'état liquide) tous les noeuds sont occupés, à une densité ρ inférieure, la proportion des noeuds occupés est égale à $t = \rho/\rho_0$ (H-3 ML)

- La probabilité de peuplement d'un noeud ne dépend pas de celle des noeuds voisins. La probabilité de peuplement d'un noeud est alors simplement égale à t (H4 ML). On vérifie immédiatement

que, dans le cas d'un corps pur, le champ moyen à la densité est celui qu'on a à la densité ρ_0 multiplié par t , c'est donc le même que si chaque noeud était occupé par un centre de polarisabilité χ . Selon H1 le champ fluctuant moyen doit être nul. Ceci permet d'énoncer la propriété suivante (notée P1 ML) :

- Lorsque tous les noeuds sont peuplés de centres également polarisables il n'y a pas de fluctuations de champ.

Par ailleurs, si β, χ repèrent des noeuds du modèle lacunaire la propriété précédente prend alors l'expression algébrique suivante :

$$\sum_{\gamma} S_{12}^{\beta\gamma} = 0 \quad (4,5)$$

La règle de réciprocité peut s'exprimer ainsi :

- Lorsque tous les noeuds sont peuplés de centres d'égale polarisabilité, le centre ℓ induit dans les centres de D_f^{ℓ} des moments dipolaires dont la somme est nulle. (P2 ML); on peut donc écrire :

$$\sum_{\gamma} S_{12}^{\gamma\beta} = 0 \quad (4,4)$$

IV-1-2-2 - Modèle de cage (MC)

On admet les hypothèses suivantes :

- chaque molécule, assimilée à une sphère rigide de diamètre σ_0 se trouve au centre d'une cage rigide de diamètre D_c (H3 MC)

- les déplacements des molécules sont indépendants.

La densité d'occupation d'un point de la cage n'est fonction que de la distance au centre (H4 MC)

Par la suite, et sauf précision contraire explicite, nous définirons la cage comme étant le volume dans lequel peut se mouvoir le centre d'une molécule. Le diamètre de cette cage se différencie de celui précédemment défini par la relation :

$$d_c = D_c - \sigma_0 \quad (4,5)$$

Les possibilités de fluctuation dans le milieu sont liées à la valeur non nulle de d_c

Les description des deux modèles étudiés nous permettent de définir commodément les propriétés remarquables de $\vec{F}_g$.

IV - 1-3. - Propriétés remarquables de $\vec{F}_g$

Soit $R^{\ell m}$ la distance de deux points ℓ et m , on peut écrire pour $S^{\ell m}$ l'expression suivante :

$$S_{ij}^{\ell m} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\partial^2}{\partial R_{oi}^{\ell m} \partial R_{oj}^{\ell m}} \left(\frac{1}{R^{\ell m}} \right) \quad \text{où } i, j = 1, 2, 3$$

On voit immédiatement que $S_{ij}^{\ell m} = S_{ij}^{m\ell}$, c'est la règle de réciprocité.

Une relation identique existe pour les octupoles, une relation opposée pour les poles et quadrupoles. Les propriétés remarquables de F_g que nous allons énoncer proviennent du fait que le champ dérive de R^{-1} ; en outre, les propriétés que nous signalerons, relatives à une distribution régulière de moments dipolaires, sont aussi celles d'une distribution régulière de nature quelconque. Nous considérons de la matière polarisable répartie dans un volume sphérique entourant le point m et soumise à un champ polarisant constant $\vec{G}$. Un petit volume $d\tau^m$ est caractérisé par sa distance au centre $\vec{r}^m$ et par sa densité de polarisabilité $\psi(\vec{r}^m)$. On suppose que cette distribution a une symétrie sphérique : $\psi(\vec{r}^m) = \psi(r^m)$; $d\alpha = \psi(r^m) d\tau^m$. On désire calculer le champ créé en un point ℓ extérieur à la matière polarisable. On appelle $R^{\ell m}$ et $R_o^{\ell m}$ les distances du petit volume et du centre du volume polarisable au point ℓ . On a ainsi :

$$\vec{R}^{\ell m} = \vec{R}_o^{\ell m} + \vec{r}^m \quad (R_o^{\ell m} > r^m)$$

Un changement de variable immédiat conduit à l'expression suivante :

$$S_{ij}^{\ell m} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\partial^2}{\partial R_{oi}^{\ell m} \partial R_{oj}^{\ell m}} \left(\frac{1}{R^{\ell m}} \right) \quad (4,6)$$

Si nous désirons calculer la valeur moyenne de $S_{ij}^{\ell m}$, il faut

déterminer celle de $(R^{\ell m})^{-1}$. Nous définissons ainsi la moyenne

$\overline{V^{\ell m}}$ sur les valeurs possibles de r^m d'une quantité quelconque $V^{\ell m}$:

$$\overline{V^{\ell m}} = \frac{1}{\int \psi(r^m) d\tau^m} \int V^{\ell m} \psi(r^m) d\tau^m \quad (4,7)$$

Or, on peut développer $(R^{\ell m})^{-1}$ de la manière suivante (48) :

$$(R^{\ell m})^{-1} = \sum_{n=0}^{\infty} r^n (R_o^{\ell m})^{-n-1} P_n(u) \quad (4,8)$$

où $u = - \frac{\vec{r}^m \cdot \vec{R}_o^{\ell m}}{r^m R_o^{\ell m}}$; P_n est un polynôme de Legendre de degré n .

De plus $d\tau = 2\pi r^2 dr du$ et la densité de polarisabilité n'est fonction que de la seule distance au centre du volume, on peut ainsi effectuer séparément moyennes angulaires et radiales. La relation suivante :

$$\int P_n(u) du = \begin{cases} 1 & \text{si } n = 0 \\ 0 & \text{si } n \neq 0 \end{cases}$$

conduit à l'égalité :

$$\overline{(R^{\ell m})^{-1}}^m = (R_o^{\ell m})^{-1} \quad (4,10)$$

ainsi, si $y^{\ell m}(\vec{r}^m)$ est la valeur particulière de $S^{\ell m}$ pour un déplacement $\vec{r}^m$, on déduit de (4,6) et (4,10) la relation suivante :

$$\overline{y^{\ell m}}^m = y^{\ell m}(0) \quad (4,11)$$

Cette propriété peut s'énoncer ainsi :

- le champ créé en un point extérieur par de la matière polarisable distribuée selon la symétrie sphérique et soumise à un champ polarisant uniforme est le même que si toute la matière était concentrée au centre (P3).

La règle de réciprocité s'énonce ainsi :

- Un dipôle externe crée, dans un volume de matière polarisable présentant la symétrie sphérique, des moments dipolaires dont la somme est la même que si la matière était concentrée au centre du volume (P4).

Considérons maintenant deux distributions, autour de deux centres présentant la symétrie sphérique et ne se recouvrant pas, qu'on suppose soumises à un champ externe uniforme. L'application successive de P3 et P4 conduit au résultat suivant :

- à l'ordre 1 de fluctuation de champ, le moment induit par une distribution dans une autre (si ces distributions sont voisines, à symétrie sphérique et ne se recouvrent pas) est le même que si toute la matière polarisable était concentrée aux centres (P5).

Nous appelons ℓ et m ces distributions et caractérisons deux petits volumes par leurs positions $\vec{r}^\ell$ et $\vec{r}^m$ par rapport aux centres ; soit $y^{\ell m}(\vec{r}^m - \vec{r}^\ell)$ la valeur de $S_{12}^{\ell m}$ correspondante, les différentes propriétés (P3, P4, P5) peuvent s'écrire algébriquement :

$$\overline{y^{\ell m}(\vec{r}^m - \vec{r}^\ell)} = y^{\ell m}(-\vec{r}^\ell) \quad (4,12a)$$

$$\overline{y^{\ell m}(\vec{r}^m - \vec{r}^\ell)}^\ell = y^{\ell m}(\vec{r}^m) \quad (4,12b)$$

$$\overline{y^{\ell m}(\vec{r}^m - \vec{r}^\ell)}^{\ell, m} = y^{\ell m}(0) \quad (4,12c)$$

Ces relations, exactes dans le cadre d'une théorie de fluctuations de champ du premier ordre, ont d'importantes conséquences :

- si on assimile les molécules à des distributions à symétrie sphérique de matière polarisable soumises à un champ polarisant externe constant, leurs interactions sont les mêmes que si la polarisabilité de chaque molécule était concentrée en son centre (P6).

KIRKWOOD a, le premier, donné une démonstration de cette propriété (40), qui justifie le fait que nous calculions l'intensité i en supposant les molécules ponctuelles.

- la distribution moyenne dans une cage présente la symétrie sphérique, la polarisabilité totale étant la polarisabilité moléculaire α . Les propriétés P3, P4, P5 et les relations correspondantes (4,12 a, b, c) sont donc applicables au cas d'interactions entre molécules encagées.

En outre, l'application de la propriété P5 au modèle de cage et l'expression particulière des fluctuations de champ du premier ordre, qui a fait intervenir une combinaison linéaire des perturbations relatives aux différents couples, montrent que le champ effectif moyen est le même que si toutes les molécules étaient au centre de leur cage. Or, d'après H1, le champ $\vec{F}_f$ est uniformément nul. On en déduit que :

- lorsque chaque molécule est au centre de sa cage, le champ $\vec{F}_f$ est uniformément nul (P7).

Nous étudions enfin le cas où la matière polarisable est comprise entre deux sphères concentriques présentant la symétrie sphérique. Nous caractérisons un élément de matière par sa distance R^m au centre des sphères, et considérons le champ créé en un point ℓ intérieur à la sphère la plus petite dont la position est caractérisée par $\vec{r}^\ell$ ($r^\ell < R^m$).

On peut alors écrire :

$$(R^{\ell m})^{-1} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(r^\ell)^n P_n(u)}{(R^m)^{n+1}} \quad \text{où } u = \frac{\vec{r}^\ell \cdot \vec{R}^m}{r^\ell R^m}$$

Dans une moyenne angulaire sur toutes les orientations possibles de R^m , le seul terme du développement qui subsiste est le terme correspondant à $n = 0$. La référence au point ℓ particulier disparaît donc et, selon un résultat bien connu en électrostatique, la valeur de $(R^{\ell m})^{-1}$ est indépendante du point ℓ particulier. Il s'ensuit que :

$$S^{\ell m} = 0 \quad (4,13)$$

On peut formuler ainsi ce résultat :

- si une molécule ℓ oscille dans une cage et est entourée d'un milieu continu présentant la symétrie sphérique, la valeur de F_f^ℓ est nulle en tout point (P8).

En particulier nous avons montré (P7) que lorsque la molécule ℓ et ses voisines sont au centre de leur cage, $\vec{F}_f^\ell$ doit être nul, la propriété P8 montre qu'on peut raisonnablement généraliser ce résultat et admettre l'hypothèse constitutive suivante :

- lorsque toutes les molécules environnant la molécule ℓ sont en position moyenne le champ $\vec{F}_f^\ell$ est nul quelque soit la position de ℓ dans sa cage (H5MC).

Algébriquement, ceci peut s'écrire :

$$\sum_{m'} S^{\ell m}(\vec{r}^m, \vec{r}^\ell) = \sum_{m'} y^{\ell m}(\vec{r}^m - \vec{r}^\ell) = \sum_{m'} y^{\ell m}(-\vec{r}^\ell) = 0 \quad (4,14)$$

IV-2 - Calcul de l'intensité dépolarisée diffusée dans le cas du modèle lacunaire :

Considérons un noeud β , la probabilité d'y trouver une

molécule de polarisabilité α est $t = e/e_0$; à l'ordre zéro de fluctuation de champ son moment dipolaire est donné par l'expression suivante :

$\vec{\mu}_{(0)}^{\beta} = \alpha^{\beta} \vec{G}$, α^{β} peut valoir α ou zéro, avec les probabilités respectives t et $(1 - t)$. On peut définir une polarisabilité moyenne $\alpha_{nf} = t\alpha$, un moment dipolaire moyen calculé à l'ordre zéro $\alpha_{nf} \vec{G}$, ainsi que des fluctuations $\alpha_f^{\beta} = \alpha^{\beta} - t\alpha$, et $\vec{\mu}_{f(0)}^{\beta} = \alpha_f^{\beta} \vec{G} = \vec{\mu}_{(0)}^{\beta} - \alpha_{nf} \vec{G}$. Nous appellerons M_f l'ensemble des parts fluctuantes des noeuds, M_{nf} l'ensemble des parts non fluctuantes. L'intensité dépolarisée i diffusée a pour origine :

- 1) le champ créé sur la part due à M_{nf} de la polarisabilité des noeuds (α_{nf}) la part due à M_{nf} des moments dipolaires des autres centres ($\vec{\mu}_{nf(0)}$). Selon P1ML cette contribution est nulle.
- 2) le champ que crée, sur la part due à M_f des polarisabilités des noeuds (α_f), la part due à M_{nf} des moments dipolaires des autres noeuds. Suivant P1ML cette contribution est nulle.
- 3) le champ que crée, sur la part due à M_{nf} des polarisabilités des noeuds (α_{nf}), la part due à M_f des moments dipolaires des autres centres ($\alpha_f \vec{G}$). Si nous considérons l'action d'un noeud de M_f sur les autres noeuds de M_{nf} et utilisons la propriété P2ML nous voyons que cette contribution est nulle.
- 4) enfin le champ que crée, sur la part due à M_f des polarisabilités des centres (α_f), la part due à M_f des moments dipolaires ($\alpha_f \vec{G}$) des autres noeuds.

C'est la seule contribution non nulle à la dépolarisation.

On voit que pour le calcul de l'intensité dépolarisée on peut remplacer la polarisabilité d'un noeud par sa fluctuation de polarisabilité. L'expression (2,23) devient :

$$i = 2 Hh = 2 C^{ste} \left\langle \sum_f \alpha_f^{\beta} \alpha_f^{\gamma} \alpha_f^{\delta} \alpha_f^{\theta} S_{12}^{\beta\gamma} S_{12}^{\delta\theta} \right\rangle \quad (4,15)$$

où $\beta, \gamma, \delta, \theta$ désignent des noeuds. Si β, γ et δ, θ désignent deux couples différents la contribution correspondante à i est nulle, du fait de la nullité de $\langle \alpha_f \rangle$. Seules contribuent à la

valeur de i les couples β, γ et δ, θ identiques, soit $\beta = \delta, \gamma = \theta$, ou $\beta = \theta, \gamma = \delta$. On se ramène ainsi au cas de couples indépendants en remplaçant la polarisabilité d'un noeud par sa fluctuation de polarisabilité. S'il y a N_0 noeuds, et si on choisit pour β un noeud particulier que nous noterons ξ , l'expression (4,15) devient :

$$\begin{aligned} i &= 2 C^{ste} N_0 \left\langle \sum_f \alpha_f^\xi \alpha_f^\gamma \alpha_f^\delta \alpha_f^\theta S_{12}^{\xi\delta} S_{12}^{\gamma\theta} \right\rangle |G|^2 \\ &= 4 C^{ste} N_0 \left\langle \sum_f (\alpha_f^\xi \alpha_f^\gamma)^2 (S_{12}^{\xi\delta})^2 \right\rangle |G|^2 \end{aligned} \quad (4-16)$$

Les moyennes sur les polarisabilités des noeuds ont pour expression :

$$\begin{aligned} \langle (\alpha_f^\xi \alpha_f^\gamma)^2 \rangle &= \langle \alpha_f^2 \rangle^2 = \alpha^4 (1-t)^2 t^2 \\ \text{alors que } \langle (\alpha_f^\xi \alpha_f^\delta)^2 \rangle &= \alpha^4 t^2 \end{aligned} \quad (4,17)$$

Le remplacement de la polarisabilité d'un noeud (cas des basses densités et des couples indépendants) par sa fluctuation de polarisabilité (cas des hautes densités) traduit les phénomènes d'interférences et introduit un facteur multiplicatif $(1-t)^2$. La probabilité de trouver une molécule au noeud β est t , et on a :

$$\overline{(S_{12}^{\xi\gamma})^2} = \frac{3}{5} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \left(\frac{1}{R^{\xi\gamma}} \right)^6 \quad (4,18)$$

$$\text{et : } t \sum_\gamma (R^{\xi\gamma})^{-6} = \langle r^{-6} \rangle, \quad N = N_0 t \quad (4,19)$$

Selon (4,17) (4,18) (4,19) l'expression (4,16) devient :

$$i = 4 C^{ste} \alpha^4 N |G|^2 \langle r^{-6} \rangle (1-e/e_0)^2 \quad (4,20)$$

et le taux de dépolarisation est donné par :

$$\eta = \left(\frac{12}{5} \right) \left(\frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{V_m}{RTX_T} \langle \frac{1}{r^6} \rangle (1-e/e_0)^2 \quad (4,21)$$

On remarque que cette expression est identique à la relation (3,3) au facteur $(1-e/e_0)^2$ près introduit par les interférences. La dépolarisation est évidemment nulle pour la densité $\rho = \rho_0$ pour laquelle le milieu est totalement organisé.

La relation (4,21) peut se mettre sous la forme $\eta = A \xi$

où : $A = \left(\frac{12}{5}\right) \left(\frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \int (r^{-6} e^{-\frac{W}{kT}}) d\tau \cdot n_0$

$$\xi = \frac{V_H}{RT\chi_T} \left[\int r^{-6} g(r) d\tau / \int e^{-\frac{W}{kT}} r^{-6} d\tau \right] \rho (1 - \rho/\rho_c)^2 \quad (4,22)$$

relation que nous avons utilisée à basse densité et dont nous avons vérifié expérimentalement la validité.

Nous allons maintenant discuter l'importance des divers termes (fluctuation de champ et de polarisabilité) négligés dans le calcul de i .

IV - 3 - Validité d'une théorie de fluctuation de champ du premier ordre :

Dans ce paragraphe nous discutons l'importance des termes négligés en limitant la théorie des fluctuations du moment dipolaire à une théorie de fluctuations de champ du premier ordre. Nous examinerons l'influence d'un calcul plus élaboré du champ à basse puis à haute densité, puis celle des fluctuations de polarisabilité, enfin la résultante de ces effets.

IV - 3-1 - Influence d'un calcul de champ plus élaboré :

Le champ polarisant peut s'écrire :

$$\vec{E}_{\text{eff}}^h = \vec{G}^h (U + \sum_m' \alpha S^{hm} + \alpha^2 \sum' S^{hp} S^{pq} + \dots + \alpha^n \sum' S^{hb} S^{bc} \dots S^{ad} S^{dk} + \dots) \quad (4,23)$$

U est le tenseur unité.

Nous appellerons fluctuation de champ de $n^{\text{ème}}$ ordre la différence $\vec{E}_{\text{eff}}(n) - \vec{E}_{\text{eff}}(n-1)$.

A basse densité la présentation (4,23) ne semble pas la meilleure : il semble qu'il aurait mieux valu définir la contribution des molécules isolées, celle des couples, celle des chocs triples... etc... qui auraient fait apparaître des termes d'importance relative rapidement décroissante. Ainsi les fluctuations de champ du 2ème ordre sont représentées par le terme $\alpha^2 \sum' S^{hp} S^{pq} \vec{G}$ qui peut se scinder en deux contributions :

- celle due aux couples $\alpha^2 \sum' s^{hl} s^{lh} \vec{G}$

- celle due aux collisions triples $\alpha^2 \sum_{p \neq h} s^{hl} s^{lp} \vec{G}$

Il est évident que le deuxième terme est négligeable devant le premier à basse densité. Par contre l'importance relative du premier terme, comparé au terme de fluctuation de champ du premier ordre, ne diminue pas avec la densité. Il est donc préférable de réunir les termes correspondant aux fluctuations de champ à l'intérieur du couple, termes prélevés dans tous les ordres de fluctuations de champ. Cette remarque devient évidente pour l'étude des diélectriques : le second coefficient du viriel diélectrique fait apparaître les fluctuations de champ, d'ordre plus élevé que un, qui ont lieu dans les couples.

Considérons un couple isolé de molécules soumis à un champ $\vec{G}$ ($\vec{G} = G \vec{u}_2$) ; on établit facilement que la composante μ_1 du moment dipolaire d'une molécule peut s'écrire :

$$\mu_1 = \frac{\alpha^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{3 \frac{r_1 r_2}{r^3}}{1 - \left(\frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0}\right) \frac{1}{r^3} + 2 \left(\frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{1}{r^6}} G \quad (4,24)$$

où r est la distance intermoléculaire, r_1 et r_2 sont les composantes de $\vec{r}$.

On peut développer μ_1/α en puissance de $\left(\frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0}\right) \frac{1}{r^3}$, le même terme représente les fluctuations de champ d'ordre n . Il est remarquable que le coefficient angulaire $3r_1 r_2 / r^2$ responsable des interférences entre couples se retrouve à tous les ordres. On constate aussi que la valeur de μ_1 est la même pour les deux éléments du couple. Les phénomènes d'interférences internes sont donc les mêmes que dans une théorie de fluctuation de champ du premier ordre. Si on se limite à cette dernière théorie on remplace le dénominateur de l'expression (4,24) par 1. Si nous appelons y_0 le terme $\left(\frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0}\right) \sigma_0^{-3}$ la condition de validité d'une théorie de premier ordre est donc : $y_0 \ll 1$. Ce terme vaut 0,04 et 0,05 pour l'argon et le méthane, et représente l'ordre de grandeur du rapport entre le champ créé par une molécule à courte distance et le champ polarisant. C'est un terme de "relais". Le rapport entre un calcul rigoureux de μ_1 ($\mu_{1(r)}$) et un calcul au premier ordre ($\mu_{1(1)}$) est alors simplement égal à l'expression suivante :

$$\frac{\mu_1(r)}{\mu_1(1)} = \frac{1}{1 - y + 2y^2} \quad (4,25)$$

où $y = \frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0} r^{-3}$. Si on assimile les molécules à des sphères rigides, la correction correspondante à appliquer à i , donc à

η , est :

$$\frac{\langle \mu_1(r)^2 \rangle}{\langle \mu_1(1)^2 \rangle} = \frac{1}{y_0} \int_0^{y_0} \frac{dy}{(1 - y + 2y^2)^2} = 1 + y_0 - \frac{y_0^2}{3} + \dots \quad (4,26)$$

Ainsi, le fait d'effectuer à basse densité le calcul complet du champ, majore la valeur de η d'un coefficient dont la valeur relative est de l'ordre de y_0 soit 4 ou 5 %. Si on ordonne μ_1 en puissances successives de αS et si on ordonne de même μ_1^2 le premier terme responsable dans nos calculs de la dépolarisation est un terme en $(\alpha S)^2$, le terme correctif suivant, en $(\alpha S)^3$ a pour importance relative :

$$\frac{2 \alpha^5 \langle (\vec{u}_1 S^{ik} S^{ki} \vec{u}_2) (S_{12}^{ik}) \rangle}{\alpha^4 \langle (S_{12}^{ik})^2 \rangle} \quad (4,27)$$

où i, k désignent un couple. Ce rapport vaut précisément y_0 qui est bien le premier terme correctif du développement (4,26).

A haute densité la situation se complique du fait de la probabilité non négligeable de réaliser des chocs d'ordre élevé. Ainsi, si on étudie les fluctuations de champ d'ordre q faisant intervenir un ensemble de p molécules ($q \geq p-1$), on peut passer aux fluctuations d'ordre $q+1$ de deux manières :

1°) on utilise une des p molécules une fois de plus comme "relais". La distribution est inchangée mais le champ est multiplié par un facteur de l'ordre de y_0 , que nous avons signalé lorsque nous sommes passés, à l'intérieur du couple, des fluctuations d'ordre q aux fluctuations d'ordre $q+1$.

2°) On peut introduire dans la chaîne une molécule supplémentaire. Le champ moyen se trouve alors multiplié par un terme de l'ordre de $8 \left(\frac{\alpha n}{4\pi\epsilon_0} \right)$ qui est le produit du terme de "relais" y_0 et d'un coefficient de l'ordre de $8n\sigma_0^3$ représentant la probabilité de

placer une molécule supplémentaire à une distance pas trop élevée d'une des p molécules. On retrouve ainsi le développement

limité de $\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2}$ en puissance de $(\frac{\alpha n}{4\pi\epsilon_0})$ cité par THEIMER (25), significatif, à haute densité $(8n\sigma_0^3 > 1)$; en effet le facteur $8n\sigma_0^3$ représente le rapport entre les contributions des fluctuations de champ à l'ordre q due à p molécules et contributions du même ordre dues à $p-1$ molécules :

- A basse densité ce facteur est inférieur à 1 : les fluctuations de champ sont liées à la distribution d'un nombre minimum de particules c'est à l'existence de couples.

- A haute densité ce facteur est supérieur à 1 et il faut considérer le nombre maximum de particules : les fluctuations d'ordre q font essentiellement intervenir des groupes de $q+1$ molécules.

A haute densité la série en termes de fluctuations de champ d'ordre de plus en plus élevé apparaît comme un ordonnancement en puissances successives de $8(\frac{\alpha n}{4\pi\epsilon_0})$. Ce terme reste inférieur à 0,22 pour l'argon dans les limites de densités étudiées. Il semble donc possible d'utiliser le développement limité (4,23) dans le cas des hautes densités.

En fait le raisonnement tenu est pessimiste : la convergence attendue est sans doute beaucoup plus rapide. Le facteur $8(\frac{\alpha n}{4\pi\epsilon_0})$ est très excessif à cause des phénomènes d'interférence que nous avons déjà noté au premier ordre. A l'aide du modèle lacunaire nous allons montrer que, dans le cas général, les phénomènes d'interférences sont au moins aussi importants pour un terme quelconque de Hh que pour le terme dû au premier ordre de fluctuation. En effet Hh fait intervenir $\sum \mu_1^{\beta*} \mu_1^{\delta}$ où β et δ représentent des noeuds de ML. Un terme quelconque a pour forme :

$$(\alpha^{\beta} \alpha^{\gamma} \dots \alpha^{\eta} \alpha^{\theta}) (\alpha^{\delta} \alpha^{\xi} \dots \alpha^{\psi} \alpha^{\omega}) \times \\ (\vec{u}_1 s^{\beta\gamma} s^{\gamma\eta} \dots s^{\epsilon\eta} s^{\eta\theta} \vec{u}_2) (\vec{u}_1 s^{\delta\xi} s^{\xi\pi} \dots s^{\rho\psi} s^{\psi\omega} \vec{u}_2) \quad (4,28)$$

les relations :

$$\sum_{\beta} s^{\beta\gamma} = \sum_{\theta} s^{\eta\theta} = \sum_{\delta} s^{\delta\xi} = \sum_{\omega} s^{\psi\omega} = 0$$

montrent que les valeurs moyennes de α^B , α^θ , α^δ , α^ω , n'interviennent pas ; on peut ainsi remplacer α^B , α^θ , α^δ , α^ω par α_f^B , α_f^θ , α_f^δ , α_f^ω . Cette substitution traduit l'existence de phénomènes d'interférences destructives semblables à ceux observés dans une théorie de fluctuation de champ au premier ordre ; de plus, des phénomènes d'interférences plus difficiles à expliciter se produisent du fait de l'existence de termes apparaissant deux fois en indice (γ , η , ξ , ψ). Il semble donc que, dans le cas général, les interférences destructives soient plus importantes pour les fluctuations d'ordre élevé que pour les fluctuations d'ordre 1. Un calcul de i conservant le développement du champ en ses différents ordres paraît ainsi justifié.

IV - 3 - 2 - Effets des fluctuations de polarisabilité -

Utilisant un calcul de perturbation où le terme d'interaction représente l'énergie des différents dipôles dans le champ de l'onde optique et dans celui des autres molécules, JANSEN et MAZUR (33), MAZUR et MANDEL (35) ont déterminé quelle était, dans les fluctuations de moment dipolaire, la part due aux fluctuations de champ.

- Au premier ordre de perturbations il n'y a pas fluctuation de moment dipolaire.

- Au second ordre, les fluctuations de moment sont dues seulement aux fluctuations de champ du premier ordre : les fluctuations de polarisabilité correspondantes sont nulles.

- Au troisième ordre, les fluctuations de champ du second ordre et les fluctuations de polarisabilité coexistent. La polarisabilité de la molécule j est alors :

$$\alpha^{\delta}(\omega) = \alpha_0(\omega) \left[u + \alpha_0^2(\omega) C_1(\omega) \sum' s_{\delta k} s_{k j} + \sum' \text{Trace} (s^{jk} s^{kj}) \alpha_0^2(\omega) C_2(\omega) \cdot u \right] \quad (4,29)$$

Le coefficient de $C_2(\omega)$ ne présente pas d'intérêt pour la dépolarisation car il représente un terme isotrope ; la partie anisotrope est produite par le terme en $C_1(\omega)$ qui fournit une contribution $\delta \vec{\mu}^{\delta}$ aux fluctuations du moment dipolaire $\vec{\mu}^j$:

$$\delta \vec{\mu}^{\delta} = C_1(\omega) \sum' \alpha_0(\omega)^2 s^{jk} s^{kj} \vec{e}_j \quad (4,30)$$

Ce terme est identique, au coefficient multiplicatif $C_1(\omega)$ près, au terme de fluctuations de champ du deuxième ordre calculé en se limitant aux couples. On peut ainsi prévoir l'importance des fluctuations de polarisabilité dans le calcul de η . La correction relative introduite dans le calcul de $\langle \sum |u_i|^2 \rangle$ par les fluctuations de polarisabilité est égale à :

$$c = \frac{2 \alpha^5 C_1 \langle \sum (\vec{u}_1 \cdot \vec{s}_{12}^{he} \vec{s}_{12}^{he} \cdot \vec{u}_2) (s_{12}^{he}) \rangle}{\alpha^4 \langle \sum s_{12}^{he} s_{12}^{he} \rangle}$$

Les termes d'interférence sont semblables au numérateur et dénominateur : à basse densité cette expression est identique à (4,27) au facteur C_1 près et c vaut $C_1 y_0$; l'emploi du modèle lacunaire et de la relation $(\alpha^2)_f = \alpha \alpha_f$ montre que c dépend peu de la densité. MAZUR et MANDEL ont calculé la valeur numérique de $C_1(\omega)$ pour l'hélium, soit environ 0,6 ; le calcul identique n'a pas été effectué pour l'argon mais les résultats obtenus pour sa constante diélectrique montrent qu'il est plausible d'admettre la même valeur. On obtient alors une correction de l'ordre de 3 % qui représente alors l'influence des fluctuations de polarisabilité.

IV - 3 - 3 - Effets globaux :

A basse densité, les effets des fluctuations de champ et de polarisabilité s'ajoutent. Les expressions sont les mêmes à des coefficients numériques près, et conduisent à corriger les résultats d'une théorie limitée aux fluctuations de champ du premier ordre d'un coefficient dont l'importance relative est $(1 + C_1) y_0$ soit environ 8 % pour l'argon et le méthane.

A haute densité, il est difficile d'évaluer la correction et les fluctuations de polarisabilité ne sont connues qu'au deuxième ordre. Si on se contente des fluctuations de champ, il semble qu'un calcul de fluctuation de champ du premier ordre devienne de moins en moins justifié, à cause du coefficient $\left(\frac{\alpha n}{4\pi\epsilon_0} \right)$. Cependant, il est vraisemblable qu'à très haute densité l'importance accrue des phénomènes d'interférences destructives compense cet effet. Ceci expliquerait que le rapport Hv/Vv_{ailes} ait été trouvé

égal à 3/4 même à l'état liquide (47) en accord avec une théorie de fluctuation de champ du premier ordre.

IV - 3 - 4 - Corrections de Vv dues aux fluctuations de moments dipolaires :

Selon les travaux de MAZUR et MANDEL (35) et de JANSSEN et MAZUR (33), on peut développer le moment dipolaire induit en tenant compte de la distribution des molécules voisines :

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_{(0)} + \vec{\mu}_{(1)} + \vec{\mu}_{(2)}$$

A ce développement correspond celui du champ diffusé, qui peut s'écrire (pour la partie polarisée) :

$$E = E_{(0)} + E_{(1)} + E_{(2)} + \dots$$

De même l'intensité Vv prend la forme :

$$Vv = Vv_{(0)} + Vv_{(1)} + Vv_{(2)} + \dots \text{ où :}$$

- $Vv_{(0)} = C^{ste} |E_0|^2$; nous avons vu que ce terme fournissait les diffusions Rayleigh et Brillouin habituelles.

- $Vv_{(1)} = C^{ste} (E_{(0)}^* E_{(1)} + E_{(0)} E_{(1)}^*)$; nous avons montré que ce terme était nul.

- $Vv_{(2)} = Vv'_{(2)} + Vv''_{(2)}$ où :

$Vv'_{(2)} = C^{ste} (E_{(1)}^* E_{(1)})$; ce terme conduit aux ailes de Vv et représente l'influence des fluctuations de champ du premier ordre,

$Vv''_{(2)} = C^{ste} (E_{(2)}^* E_{(0)} + E_{(0)}^* E_{(2)})$: ce terme est du même ordre de grandeur que le terme précédent mais sa structure spectrale est très différente : le champ $E_{(2)}$ qui est dû aux fluctuations de champ et de polarisabilité du deuxième ordre interfère avec le champ $E_{(0)}$ et introduit ainsi des corrections à la diffusion Rayleigh-Brillouin. Cet effet n'est probablement pas détectable expérimentalement car l'intensité correspondante se superpose à celle de la diffusion normale beaucoup plus intense.

L'intensité $Vv''_{(2)}$ est représentée dans les équations (2,29) et (2,30) par le terme $C^{ste} B$. La structure spectrale de $Vv''_{(2)}$ ne lui permet pas d'intervenir dans les ailes de Vv .

IV - 3 - 5 - Synthèse de ces discussions sur les divers types de fluctuations :

Nous allons tirer les conclusions de l'analyse de MAZUR et MANDEL concernant les perturbations d'un milieu que nous supposons peu dense. Les molécules de polarisabilité individuelle sont alors isolées ou impliquées dans des couples ; nous caractériserons le couple par la partie isotrope de sa polarisabilité ($2\alpha + \alpha_p$) et sa partie anisotrope δ . Les grandeurs α_p et $\bar{C}$ sont induites par l'existence de perturbations dans le couple et souvent considérées comme indices d'une "hyperpolarisabilité" du couple. La dépolarisation du rayonnement diffusée par l'hyperpolarisabilité du couple est, selon les formules de Cabannes, :

$$\frac{Hv}{Vv} = \frac{3\delta^2}{45\alpha_p^2 + 4\delta^2}$$

Ce rapport varie entre zéro ($\delta = 0$) et $3/4$ ($\alpha_p = 0$). Selon l'analyse donnée de la théorie de MAZUR et MENDEL. JANSSEN et MAZUR, les fluctuations de champ du premier ordre, pour lesquelles α_p est nulle, sont responsables de l'intensité dépolarisée Hv et de $(Vv)_{ailes}$. On en déduit la relation :

$$\frac{Hv}{(Vv)_{ailes}} = 3/4$$

Ce résultat, d'ailleurs généralisé à toute densité (2,39), est bien vérifié expérimentalement. Au deuxième ordre de perturbation les valeurs moyennes de $\bar{\mu}_{(2)}$ et de $\bar{\mu}_{(0)}$ sont colinéaires : il apparaît une valeur non nulle de α_p responsable de l'écart à la loi de Clausius-Mosotti pour les diélectriques (34) et du terme $Vv''_{(2)}$. On peut alors dresser le tableau III récapitulant les effets de ces perturbations,

Ordre de perturbation	zéro	un	deux
Développement du moment dipolaire	$\vec{\mu}_{(0)}$	$\vec{\mu}_{(1)}$	$\vec{\mu}_{(2)}$
Nature des fluctuations concernant chaque élément du couple.		fluct. de $\vec{E}$ du premier ordre	fluct. de $\vec{E}$ et de (α) du 2 ^o ordre
Influence sur la polarisabilité du couple	$\alpha_p = \delta = 0$	$\alpha_p = 0$ $\delta \neq 0$	$\alpha_p \neq 0$ correction à $\delta_{(1)}$
Effet sur la diffusion	Brillouin Rayleigh	ailes Brill.-R dépolariation	Corrections aux effets précédents
Influence sur la constante électrique	Loi de Clausius-Mosotti		Ecart de la loi de C.M.

On peut en conclure que, si les fluctuations de champ (théorie de YVON-KIRKWOOD), rendent bien compte de la partie anisotrope de la polarisabilité (dépolariation, effet Kerr), elles sont insuffisantes pour exprimer la partie isotrope responsable des écarts aux lois de Clausius-Mosotti et de Lorentz-Lorenz en optique.

IV - 3 - 6 - Examen de la théorie de LEVINE et BIRNBAUM :

La discussion précédente ne concerne que les effets à longue portée calculables par une méthode de perturbation et ne tient pas compte des effets de recouvrement.

Pour surmonter cette difficulté, LEVINE et BIRNBAUM (30) tentent de déduire les caractéristiques du couple de la considération des écarts à la loi de Clausius-Mosotti, ainsi que de l'étude des spectres Infra-Rouges induits par translation. Ils effectuent ainsi une théorie basse densité où ils rapprochent la dépendance de δ avec la distance, de celle du moment dipolaire induit dans un couple mixte au cours d'un choc et la grandeur de δ du second coefficient du viriel diélectrique.

On peut noter à ce sujet que :

- dans le cas où la théorie de YVON-KIRKWOOD rend bien compte de

l'écart à la loi de Clausius-Mosotti (Cas du Krypton par exemple) ou de la dépolarisation (cas des gaz étudiés : méthane et argon) les effets de recouvrement ne sont pas très importants et le tableau III montre qu'il n'est pas possible de relier δ à la grandeur du second coefficient du Viriel diélectrique, puisque ce ne sont pas les mêmes ordres de perturbation. De plus le parallèle avec les spectres Infra-rouges n'est guère possible que si l'on admet que la dépolarisation est due aux fluctuations de polarisabilité de chaque élément du couple, ce qui n'est pas justifié dans ce cas.

- Dans le cas où la théorie de MAZUR et MANDEL ne rend pas compte de l'écart à la loi de Clausius-Mosotti (cas probable du Néon), il devient très difficile de conclure. Cependant le fait que $Hv/(Vv)_{ailes}$ ait été toujours trouvé voisin de $3/4$ (31) (46) (47) plaide en faveur de la validité d'une théorie de fluctuation de champ qui prévoit bien cette valeur (2,39). Il indique, de toute façon, que la grandeur de l'anisotropie de polarisabilité induite (δ) est très supérieure à celle de la partie isotrope induite (α_p) ; il semble alors difficile de déduire δ de la valeur de α_p donc de relier la dépolarisation aux écarts à la loi de Clausius-Mosotti comme l'ont fait LEVINE et BIRNBAUM. De plus la connexion de la dépolarisation avec les spectres infra-rouges reste aléatoire.

On peut dire que :

- la théorie de fluctuation de champ de YVON propose un mécanisme de création de l'hyperpolarisabilité d'un couple et permet d'en déduire différents effets relatifs à la diffusion. Ce mécanisme est justifié par un calcul quantique, dans la limite de validité d'un calcul de perturbation [(33) à (36)], pour le calcul de i .
- LEVINE et BIRNBAUM tentent de déduire de l'expérience les valeurs de l'hyperpolarisabilité, valeurs qui intègrent les fluctuations de champ. Ils relient ainsi la dépolarisation à différents phénomènes physiques ; cependant ils retrouvent les difficultés précédentes (choix d'un mécanisme) pour effectuer ces liaisons. Il semble difficile de justifier les relations choisies.

Enfin, tous les résultats expérimentaux connus sont, dans la limite des précisions des calculs théoriques et des mesures, en

accord avec une théorie de fluctuation de champ du premier ordre.

Cette dernière théorie semble la plus plausible.

IV - 4 - Modèle de cage :

IV-4-1 - Expression rigoureuse de la dépolarisation :

Nous avons montré que le taux de dépolarisation pouvait s'écrire sous la forme suivante :

$$\eta = 2 \alpha^2 \frac{V_m}{RT\chi_T} B \quad \text{où} \quad B = \left\langle \sum' S_{12}^{a\ell} S_{12}^{mp} \right\rangle \quad (4,32)$$

La sommation a lieu sur ℓ ($\ell \neq a$), m et p ($p \neq m$).

Pour calculer B nous allons scinder les termes intervenant dans cette sommation en plusieurs classes :

- 1^{ère} classe : les molécules a, ℓ, m, p sont toutes distinctes ;
- 2^{ème} classe : une des molécules a ou ℓ est identique à une des molécules m ou p .
- 3^{ème} classe : les couples a, ℓ et m, p sont formés des mêmes molécules.

Contribution de la 1^{ère} classe (B_1) :

les molécules a, ℓ, m, p étant dans 4 cages distinctes et la contribution B_1 à B se réduit à :

$$B_1 = \left\langle \sum'_{m,p \neq a,\ell} \overline{S_{12}^{a\ell}} \overline{S_{12}^{mp}} \right\rangle$$

où la moyenne $\langle \rangle$ est seulement une moyenne sur l'orientation d'ensemble du modèle ; par la suite, le signe $\langle \rangle$ désignera l'ensemble des moyennes qui ne sont pas déjà explicitées à l'aide des barres supérieures. Effectuons d'abord la sommation sur p . La formule (4,14) peut s'écrire :

$$\sum'_{p \neq a,\ell} \overline{S_{12}^{mp}} \overline{S_{12}^{a\ell}} + \overline{S_{12}^{ma}} \overline{S_{12}^{a\ell}} + \overline{S_{12}^{m\ell}} \overline{S_{12}^{a\ell}} = 0$$

$$\sum'_{\substack{m \neq a,\ell \\ p \neq a,\ell}} \overline{S_{12}^{mp}} \overline{S_{12}^{a\ell}} = - \sum'_{m \neq \ell} \overline{S_{12}^{ma}} \overline{S_{12}^{a\ell}} - \sum'_{m \neq a} \overline{S_{12}^{m\ell}} \overline{S_{12}^{a\ell}}$$

De la même façon on peut continuer d'utiliser la formule (4,14) :

$$\sum_{m \neq \ell} \overline{S_{12}^{ma}} + \overline{S_{12}^{\ell a}} = 0 \quad \text{et} \quad \sum_{m \neq a} \overline{S_{12}^{m\ell}} + \overline{S_{12}^{a\ell}} = 0$$

De plus $S^{a\ell} = S^{\ell a}$; on déduit de tout ceci la relation :

$$B_1 = 2 \left\langle \sum' (\overline{S_{12}^{a\ell}})^2 \right\rangle \quad (4,33)$$

Contribution de la 2^{ème} classe (B_2) :

Il y a plusieurs cas à considérer ; considérons d'abord celui où l'on a : $a = m$ (a, ℓ et p étant distincts) et appelons B'_2 la contribution correspondante. Il faut alors calculer l'expression suivante :

$$B'_2 = \left\langle \sum'_{\ell \neq p} \overline{S_{12}^{a\ell}} \overline{S_{12}^{ap}} \right\rangle$$

où $\langle \rangle$ désigne une moyenne sur les orientations d'ensemble du milieu et sur les déplacements de a dans sa cage ; l'application de (4,14) permet d'écrire :

$$\sum'_{p \neq \ell} \overline{S_{12}^{ap}} + \overline{S_{12}^{a\ell}} = 0$$

et la contribution correspondante est égale à :

$$B'_2 = - \left\langle \sum' (\overline{S_{12}^{a\ell}})^2 \right\rangle$$

En considérant tous les cas possibles on aboutit au résultat final :

$$B_2 = -2 \left\langle \sum' \left[(\overline{S_{12}^{a\ell}})^2 + (\overline{S_{12}^{a\ell}})^2 \right] \right\rangle$$

où $\langle \rangle$ indique une moyenne sur les déplacements non explicités (a ou ℓ) et sur l'orientation d'ensemble du milieu.

Contribution de la 3^{ème} classe (B_3) :

Seuls deux cas sont possibles ($a = m, \ell = p$ ou $a = p, \ell = m$), et, selon l'égalité $S^{a\ell} = S^{\ell a}$, on peut écrire :

$$B_3 = 2 \left\langle \sum' (\overline{S_{12}^{a\ell}})^2 \right\rangle \quad (4,34)$$

La valeur de B est donc égale à :

$$B = B_1 + B_2 + B_3$$

$$B = 2 \left\langle \frac{1}{\sum (S_{12}^{al})^2} \frac{1}{r^{a,l}} - \frac{1}{\left(\frac{S_{12}^{al}}{r} \right)^2} - \frac{1}{\left(\frac{S_{12}^{al}}{r} \right)^2} + \left(\frac{S_{12}^{al}}{r} \right)^2 \right\rangle \quad (4,36)$$

où $\langle \rangle$ n'indique plus qu'une moyenne sur les orientations d'ensemble du milieu. Si nous écrivons $S_{12}^{al} = y^{al}(\vec{r}^l - \vec{r}^a)$ l'application des relations (4,12) au modèle de cage donne :

$$B = 2 \sum' \left\langle \frac{1}{[y^{al}(\vec{r}^l - \vec{r}^a)]^2} \frac{1}{r^{a,l}} - \frac{1}{[y^{al}(-\vec{r}^a)]^2} \frac{1}{r^{a,l}} - \frac{1}{[y^{al}(\vec{r}^l)]^2} + \frac{1}{[y^{al}(0)]^2} \right\rangle \quad (4,37)$$

La relation (3,55) permet de donner à cette expression la forme suivante :

$$B = \frac{6}{5} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \sum \left[\frac{1}{|\vec{R}_0^{al} + \vec{r}^l - \vec{r}^a|^{-6}} \frac{1}{r^{a,l}} - \frac{1}{|\vec{R}_0^{al} - \vec{r}^a|^{-6}} \frac{1}{r^{a,l}} - \frac{1}{|\vec{R}_0^{al} + \vec{r}^l|^{-6}} \frac{1}{r^{a,l}} + \frac{1}{(R_0^{al})^{-6}} \right] \quad (4,38)$$

Selon l'égalité évidente :

$$\frac{1}{|\vec{R}_0^{al} - \vec{r}^a|^{-6}} = \frac{1}{|\vec{R}_0^{al} + \vec{r}^l|^{-6}}$$

l'expression B peut s'écrire :

$$B = \frac{6}{5} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \left[C^{al}(\vec{r}^l - \vec{r}^a) - 2 C^{al}(-\vec{r}^a) \right] \quad (4,39)$$

où :

$$C(r) = |\vec{R}_0 + \vec{r}|^{-6} - R_0^{-6} = (R_0^2 + r^2 + 2R_0 r \cos\theta)^{-3} - R_0^{-6} \quad (4,40)$$

Nous avons supposé que les densités de peuplement dans les cages n'étaient fonction que de la distance au centre. On peut ainsi effectuer la moyenne sur C(r) :

$$\overline{C(r)} = \frac{1}{2} \int_0^\pi C(r) \sin\theta \, d\theta = \frac{R_0^2 + r^2}{(R_0^2 - r^2)^4} - \frac{1}{R_0^6} \quad (4,41)$$

L'expression (4,39) devient alors :

$$B = \frac{6}{5} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \left\langle \frac{1}{\left[\frac{R_0^{al2} + |\vec{r}^l - \vec{r}^a|^2}{R_0^{al2} - |\vec{r}^l - \vec{r}^a|^2} \right]^4} - 2 \frac{1}{\left[\frac{R_0^{al2} + r_a^2}{R_0^{al2} - r_a^2} \right]^4} + \frac{1}{R_0^{al6}} \right\rangle \quad (4,42)$$

Nous allons effectuer le développement limité de l'expression (4,42)

dans le cas général, et calculer rigoureusement cette expression dans le cas de cages dont la densité de peuplement est uniforme.

IV -4-2 - Calcul approché de la dépolarisation dans le cas général :

Le développement limité de $\overline{C(r)}$ en puissance de $x = r/R_0$ est égal à :

$$\overline{C(r)} = \left[5 x^2 + 14 x^4 + 30 x^6 + 55 x^8 + O(x^{10}) \right] R_0^{-6} \quad (4,43)$$

On considère que les déplacements dans les cages sont petits devant les distances entre cages. On peut alors écrire :

$$\begin{aligned} \overline{C(r)} &= \overline{|\vec{r}^l - \vec{r}^a|^6} - 2 \overline{|\vec{r}^l|^6} = \\ &= 5 \frac{|\vec{r}^l - \vec{r}^a|^2 - 3 r^l^2}{(R_0^l)^8} + 14 \frac{|\vec{r}^l - \vec{r}^a|^4 - 6 r^l^4}{(R_0^l)^{10}} \\ &+ 30 \frac{|\vec{r}^l - \vec{r}^a|^6 - 15 r^l^6}{(R_0^l)^{12}} + 55 \frac{|\vec{r}^l - \vec{r}^a|^8 - 8 r^l^8}{(R_0^l)^{14}} \end{aligned} \quad (4,44)$$

En effectuant la moyenne sur toutes les valeurs possibles de r et de r^a , on aboutit aux égalités suivantes :

$$\begin{aligned} \langle |\vec{r}^l - \vec{r}^a|^2 - (r^l)^2 - (r^a)^2 \rangle &= 0 \\ \langle |\vec{r}^l - \vec{r}^a|^4 - (r^l)^4 - (r^a)^4 \rangle &= \frac{10}{3} \langle r^2 \rangle^2 \\ \langle |\vec{r}^l - \vec{r}^a|^6 - (r^l)^6 - (r^a)^6 \rangle &= 14 \langle r^2 \rangle \langle r^4 \rangle \\ \langle |\vec{r}^l - \vec{r}^a|^8 - (r^l)^8 - (r^a)^8 \rangle &= 24 \langle r^2 \rangle \langle r^6 \rangle + \frac{126}{5} \langle r^4 \rangle^2 \end{aligned} \quad (4,45)$$

où $\langle r^{2p} \rangle = \langle (r^a)^{2p} \rangle = \langle (r^l)^{2p} \rangle$ représente la moyenne prise sur toutes les distributions possibles à l'intérieur des cages.

On déduit de ces calculs et de la relation (4,32) la valeur du taux de dépolarisation :

$$\eta = \left(\frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{V_{mv}}{RTX_T} \sum' K^{al} / (R_0^l)^6 \quad (4,46)$$

$$K^{al} = 112 \frac{\langle r^2 \rangle^2}{(R_0^l)^4} + 1008 \frac{\langle r^2 \rangle \langle r^4 \rangle}{(R_0^l)^6} + 3168 \frac{\langle r^2 \rangle \langle r^6 \rangle}{(R_0^l)^8} + 3326,4 \frac{\langle r^4 \rangle^2}{(R_0^l)^{10}}$$

L'évaluation de l'expression (4,46) nécessite la connaissance de la probabilité d'occupation dans la cage.

IV- 4-3 - Application au cas d'une densité de peuplement constante

Soit dc le diamètre de cage, un calcul élémentaire conduit aux égalités suivantes :

$$\langle r^2 \rangle = \frac{3}{20} dc^2, \quad \langle r^4 \rangle = \frac{3}{112} dc^4, \quad \langle r^6 \rangle = \frac{1}{192} dc^6$$

Il faut aussi calculer les différents termes $\sum (R_o^{al})^{-p}$.

Pour cela, nous utilisons la représentation suivante, qui s'applique plus particulièrement au cas de l'argon. Ce corps cristallise dans le système cubique à face centrée. Nous supposons que les centres des cages définissent un réseau cubique à face centrée, qui se dilate lorsque la densité diminue. A une densité théorique ρ_m tous les atomes sont jointifs, la distance de deux centres de cages voisins est σ_0 et dc est nul. On calcule ρ_m en notant que le volume occupé par un atome est alors $\sigma_0^3/4$. Le volume molaire à la densité ρ_m est donc $\frac{N\sigma_0^3}{4}$ où N est le nombre d'Avogadro.

On en déduit :

$$\rho_m = \frac{4(Vm)_0}{N\sigma_0^3} \quad (4,48)$$

où $(Vm)_0$ est le volume molaire dans les conditions normales.

A une densité ρ plus basse, la distance d entre deux centres de cages voisines devient :

$$d = \sigma_0 (\rho_m/\rho)^{1/3} \quad (4,49)$$

La valeur de p intervenant dans l'expression $\sum (R_o^{al})^{-p}$ est élevée ($p \geq 10$) et il suffit d'effectuer la sommation sur les centres des cages voisines. La coordinence du réseau c.f.c. étant 12, on peut alors écrire :

$$\sum (R_o^{al})^{-p} \approx 12 d^{-p} \approx 12 \sigma_0^{-p} (\rho/\rho_m)^{p/3} \quad (4,50)$$

La confrontation des expressions (4,46), (4,47) et (4,50) conduit

à la relation suivante :

$$\eta = \left(\frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0\sigma_0^3} \right) \frac{V_m}{RT\chi_T} \left(\frac{p}{p_m} \right)^2 \left[30,24 \left[\frac{dc}{\sigma_0} \left(\frac{p}{p_m} \right)^{1/3} \right]^4 + \right. \quad (4,51)$$

$$\left. 48,60 \left[\frac{dc}{\sigma_0} \left(\frac{p}{p_m} \right)^{1/3} \right]^6 + 58,35 \left[\frac{dc}{\sigma_0} \left(\frac{p}{p_m} \right)^{1/3} \right]^8 + \dots \right]$$

Nous comparerons plus loin les prévisions de cette théorie aux résultats expérimentaux. Toutefois, dans le cas d'une densité de peuplement constante, nous pouvons proposer une expression exacte de la dépolarisation.

IV - 4-4 - Calcul rigoureux de la dépolarisation dans le cas d'une densité de peuplement uniforme :

On peut calculer exactement l'expression (4,42) ; en effet, selon le raisonnement schématisé sur la figure 9, la probabilité pour que $|\vec{r}^1 - \vec{r}^a|$ soit comprise entre r et $r + dr$ est égale à $P_1(r) \cdot dr$ avec :

$$P_1(r) = \frac{24}{dc^3} \left[1 - \frac{3}{2} \frac{r}{dc} + \frac{1}{2} \left(\frac{r}{dc} \right)^3 \right] r^2 \quad (4,52)$$

r varie ici entre 0 et dc ; la probabilité $P_2(r) \cdot dr$ pour que r^a soit compris entre r et $r + dr$ ($r \leq dc/2$) est donnée par :

$$P_2(r) = 24 \frac{r^3}{dc^3} \quad (4,53)$$

L'expression (4,42) devient alors :

$$B = \frac{6}{5} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \left[\left\langle \sum_0^{dc} \frac{(R_o^{a1})^2 + r^2}{[(R_o^{al})^2 - r^2]^4} P_1(r) dr - \right. \right.$$

$$\left. 2 \int_0^{dc} \frac{(R_o^{al})^2 + r^2}{[(R_o^{al})^2 - r^2]^4} P_2(r) dr + \left(\frac{1}{R_o^{al}} \right)^6 \right]$$

Un calcul pénible mais automatique fournit :

$$\eta = \frac{12}{5} \left(\frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{V_m}{RT\chi_T} \left(\sum' H^{al} \right) \quad (4,55)$$

$$\left(R_o^{al} \right)^6 H^{al} = 6\alpha^{-3} L_0(1-x) + \alpha^{-3}(1-x)^{-3} [6x - 15x^2 + 13x^3]$$

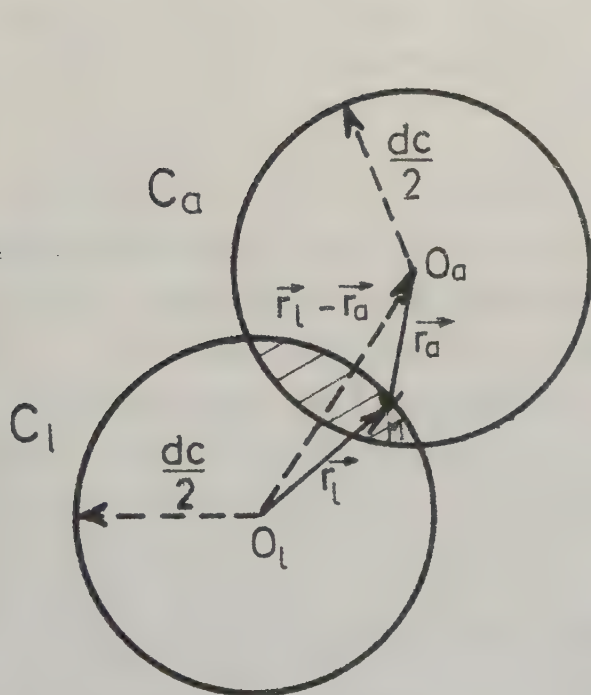
$$- \frac{1}{(1-x)^3} - \frac{3x}{(1-x)^3} - \frac{2}{(1-x/4)^3} + 1$$

$$\text{où } x = x^{al} = (dc/R_o^{al})^2.$$

CHOIX DES VALEURS POSSIBLES

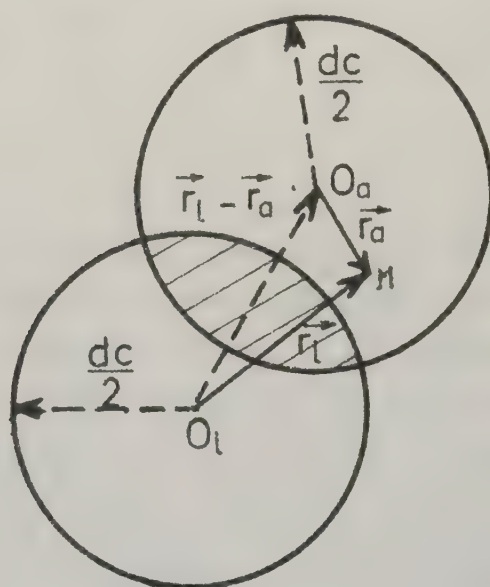
DE $\vec{r}_a$ POUR $\vec{r}_1 - \vec{r}_a$ DONNEE

C_a, C_1 représentent les cages a et 1 de centres O_a et O_1 . On dispose arbitrairement O_a et O_1 de façon à réaliser l'égalité $\vec{O_1O_a} = \vec{r}_1 - \vec{r}_a$. M obéit à la relation $\vec{O_aM} = \vec{r}_a$. On a donc : $\vec{O_1M} = \vec{r}_1$ et M doit être dans le volume commun aux deux sphères.



Choix de $\vec{r}_a$ correct

$$(r_1 < \frac{dc}{2})$$



Choix de $\vec{r}_a$ incorrect

$$(r_1 > \frac{dc}{2})$$

CONCLUSION :

La densité de probabilité pour $\vec{r}_1 - \vec{r}_a$ est proportionnelle au volume commun

Figure 9

On a ainsi l'expression exacte du taux de dépolarisation.

Si on en effectue le développement limité et si on utilise la répartition précédemment définie pour les centres de cages (4,50) on retrouve l'expression (4,51).

IV - 5 - Déterminations expérimentales :

IV-5-1 - Mesures :

Les méthodes de mesure ont été exposées au cours de l'étude de l'étude de la dépolarisation à basse densité. La plus grosse difficulté introduite par les mesures à haute pression est due à la dépolarisation (τ_e) du faisceau incident par la fenêtre d'entrée de la cuve haute pression : il faut en effet retrancher τ_e à la dépolarisation du faisceau diffusé. On vérifie aisément que, en l'absence de dépolarisation "vraie" et avec des diaphragmes suffisamment fermés, le taux de dépolarisation du faisceau diffusé serait τ_e . Un raisonnement, analogue à celui fait lors de l'étude de l'influence de l'ouverture finie du faisceau, montre qu'il suffit bien de retrancher τ_e à la valeur mesurée de τ pour éliminer l'effet de la dépolarisation due à la biréfringence accidentelle de la fenêtre d'entrée. La difficulté vient de ce que nous mesurons la dépolarisation τ du faisceau excitateur après la fenêtre de sortie qui induit elle-même une dépolarisation τ_s . On a pratiquement ($\tau \ll 1$) :

$$\tau = \tau_e + \tau_s$$

Nous avons supposé que τ_e était égal à la moitié de τ , c'est à dire que les deux fenêtres dépolarisaient de la même façon. L'incertitude sur τ_e est alors $\tau/2$ puisque τ_e est compris entre τ et zéro. Cette incertitude représente la source d'erreur prépondérante à haute densité. Nous avons d'ailleurs opéré dans le domaine des hautes pressions avec des fenêtres en pyrex qui présentent, sous pression, une biréfringence très supérieure à celles des fenêtres en quartz fondu utilisées à basse pression mais qui offrent une meilleure tenue mécanique. Les résultats et les marges d'erreur correspondantes sont données dans la figure 10 où l'on peut distinguer trois domaines :

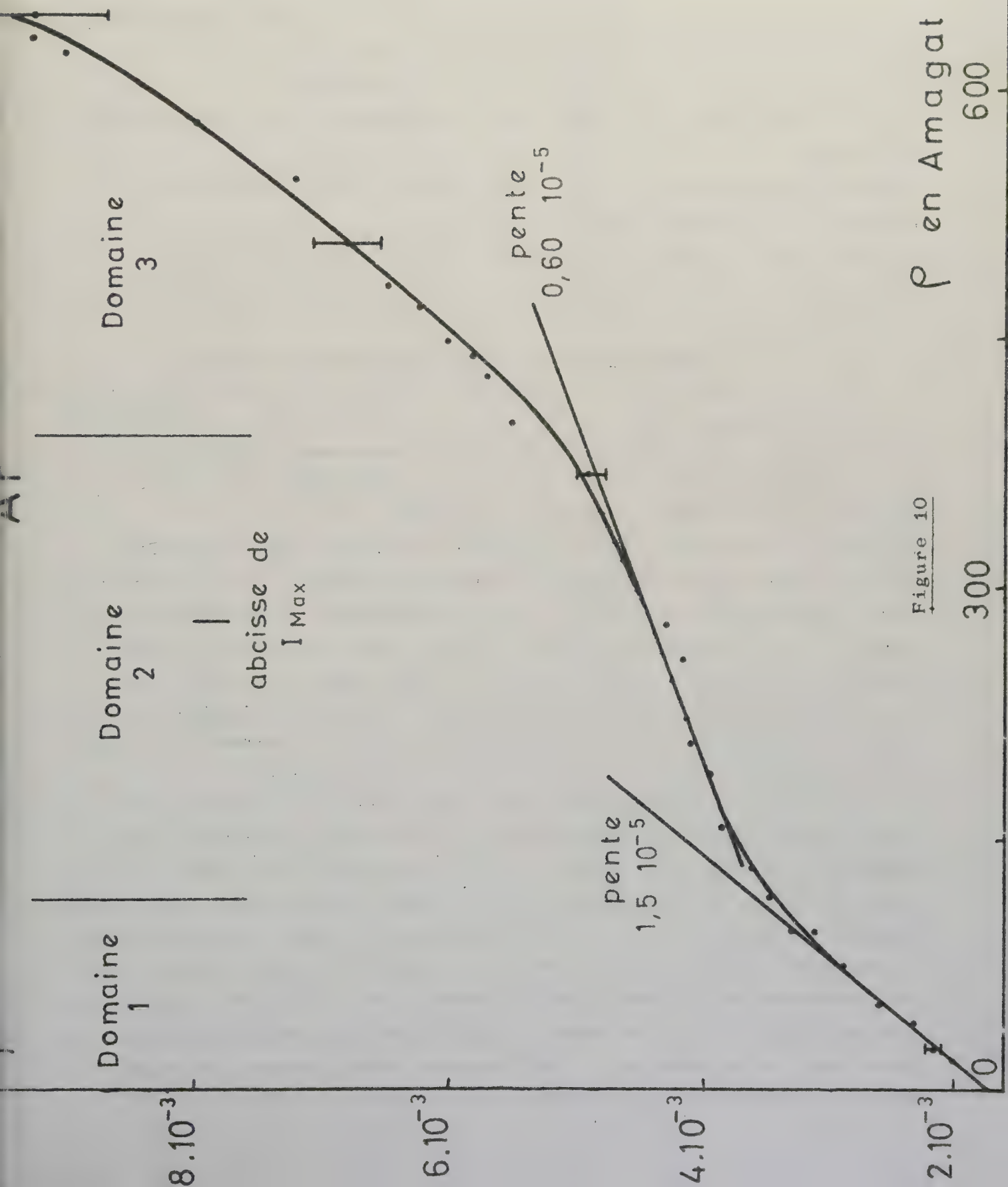


Figure 10

p en Amagat 600

300

0

- dans le premier, l'intensité dépolarisée i varie quadratiquement avec la densité (couples indépendants), I suit une loi linéaire : η varie linéairement avec la densité,
- dans le deuxième, I passe par un maximum et la croissance de i est lente,
- dans le troisième, i est stationnaire et la croissance de η provient de la décroissance de I .

On note ainsi l'apparition de phénomènes d'interférence destructive sur I et i . L'observation a été faite à température ambiante, la pression maximale atteinte étant de 1800 bars.

IV - 5-2 - Comparaison avec les différentes théories :

Sur la figure 11 nous comparons les résultats expérimentaux aux valeurs données par les théories de BUCKINGHAM et STEPHEN (22) qui négligent les phénomènes d'interférence dans le calcul de i , et de THEIMER et PAUL (25), ainsi qu'à celles que nous avons déterminées à l'aide du modèle lacunaire.

L'accord le meilleur est obtenu avec nos prévisions, toutefois les prévisions sont excessives à moyenne densité. Ceci s'explique par l'absence de corrélation entre peuplements de positions voisines : les fluctuations dans le milieu sont excessives, ainsi les fluctuations de densité seraient identiques à celles d'un gaz parfait. Néanmoins ceci représente la première tentative faite pour calculer les interférences liées à la symétrie croissante du milieu et les résultats sont encourageants.

En ce qui concerne nos prévisions à partir du modèle de cage, on se heurte au problème de la définition de cette cage, problème d'autant plus grave que η dépend de dc^4 , donc de façon critique de la géométrie de la cage. Aussi avons nous préféré déduire de la mesure de η les dimensions de cage, en utilisant la formule (4,51), et les comparer (figure 12) aux valeurs tirées de considérations géométriques élémentaires, qui sont schématisées sur la figure 13 : à la densité ρ_m toutes les molécules sont jointives, à la densité ρ la distance entre centres de cages voisines est donnée par l'expression (4,49). Le diamètre D_c de

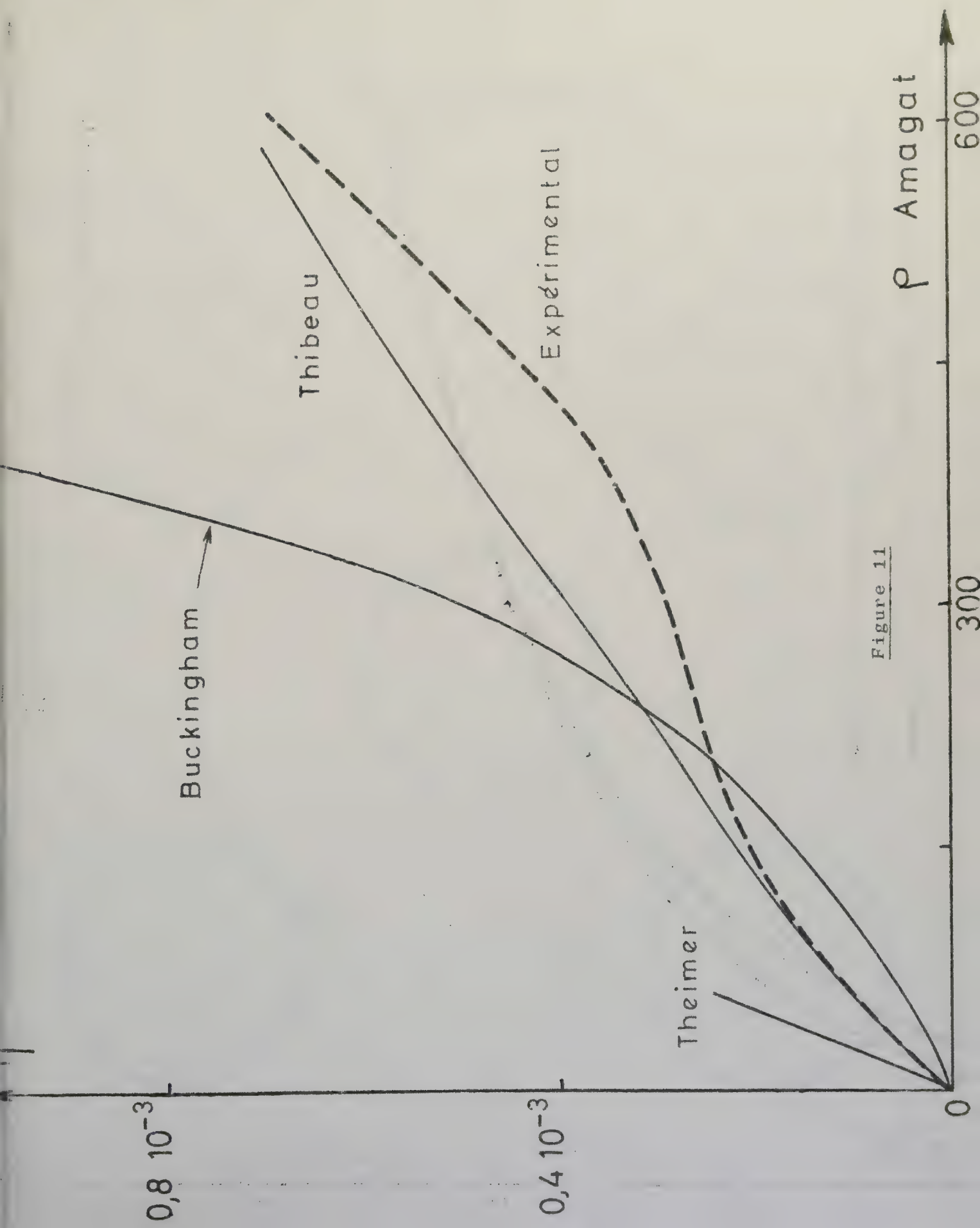
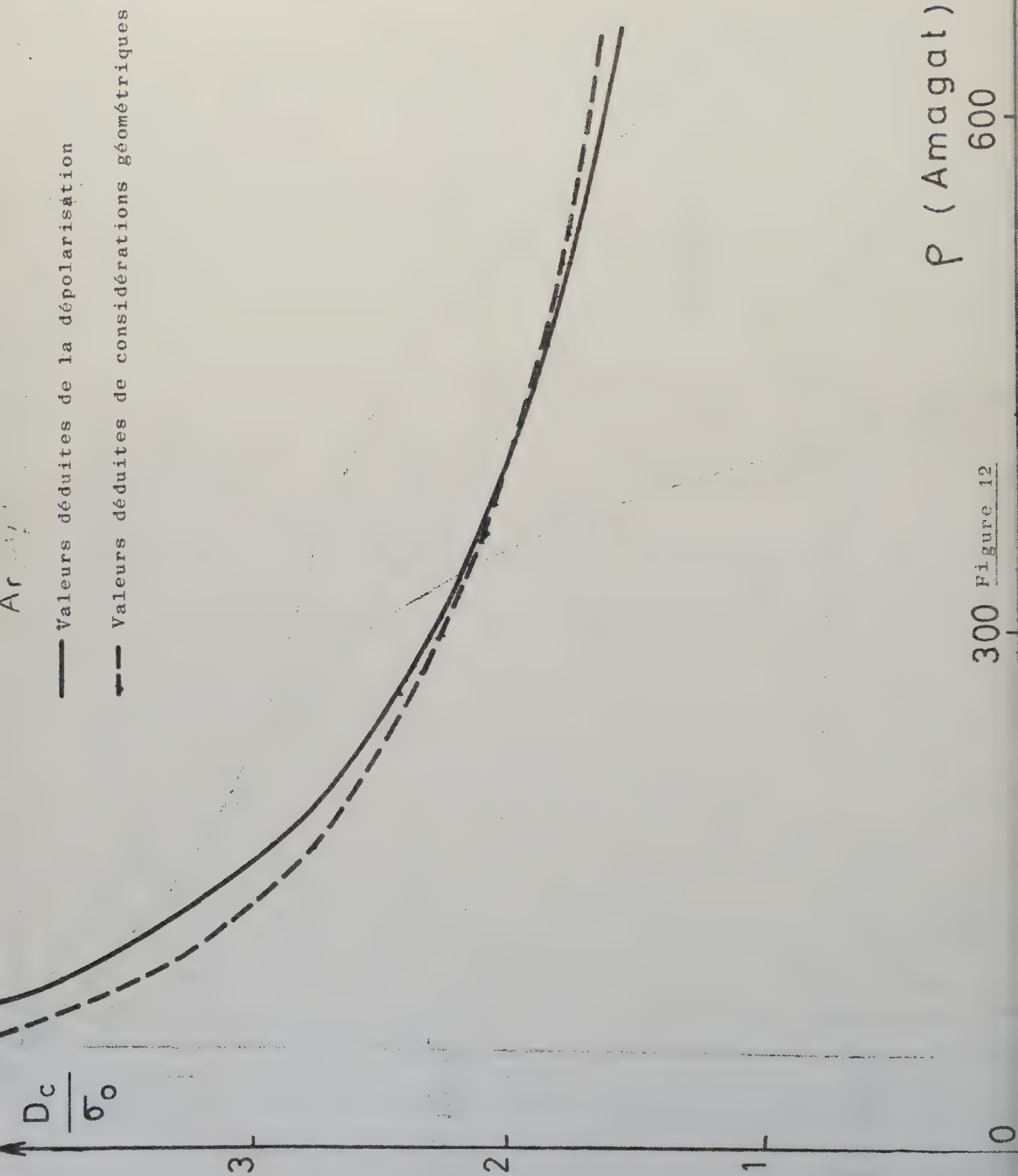
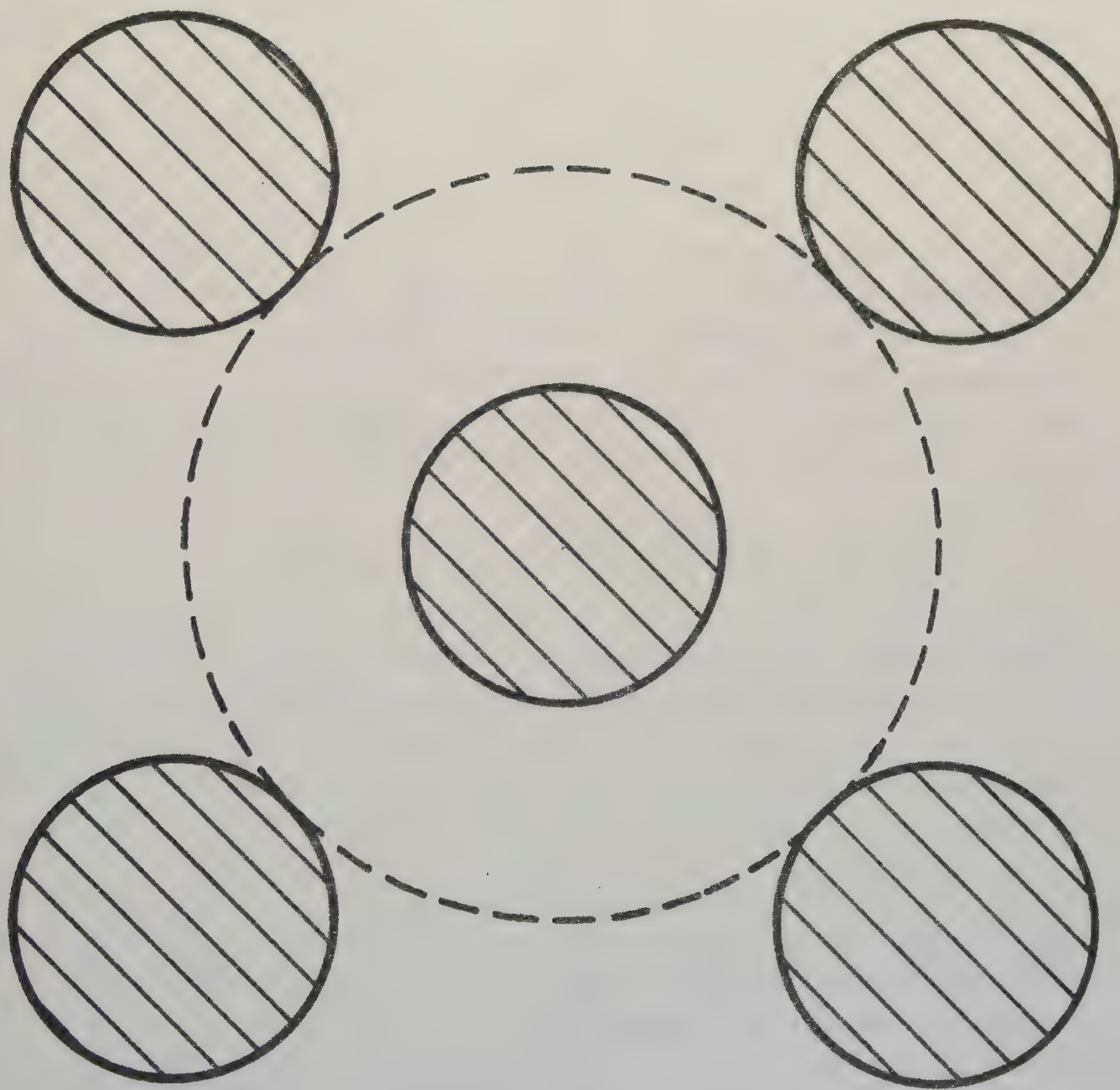


Figure 11



300 Figure 12

DEFINITION GEOMETRIQUE
DU DIAMETRE DE CAGE D_c



Les volumes moléculaires sont hachurés
Les molécules sont représentées aux centres
de leurs cages
La sphère en pointillé a pour diamètre D_c

Figure 13

cage ($d_c + \sigma_0$) est le diamètre de la plus grosse sphère qu'on puisse placer dans le réseau, les autres molécules étant en positions moyennes, et a pour expression :

$$D_c = \sigma_0 \left[2 \left(\rho_m / \rho \right)^{1/3} - 1 \right]$$

Pour déduire la valeur de D_c de celle de η (4,51) nous avons opéré ainsi : nous posons

$$\chi = \left[\frac{d_c}{\sigma_0} \left(\frac{\rho}{\rho_m} \right)^{1/3} \right]^2 \quad \psi = \frac{1}{30,24} \left(\frac{4\pi\epsilon_0\sigma_0^3}{\alpha} \right) \frac{kT\chi_T}{V_m} \left(\frac{\rho_m}{\rho} \right)^2 \eta$$

L'expression (4,51) devient alors

$$\psi = \chi^2 + 1,607 \chi^3 + 1,930 \chi^4 \quad (4,56)$$

De la détermination expérimentale de η en fonction de ρ on peut ainsi déterminer ψ d'où χ et enfin $d_c/\sigma_0 = D_c/\sigma_0 + 1$.

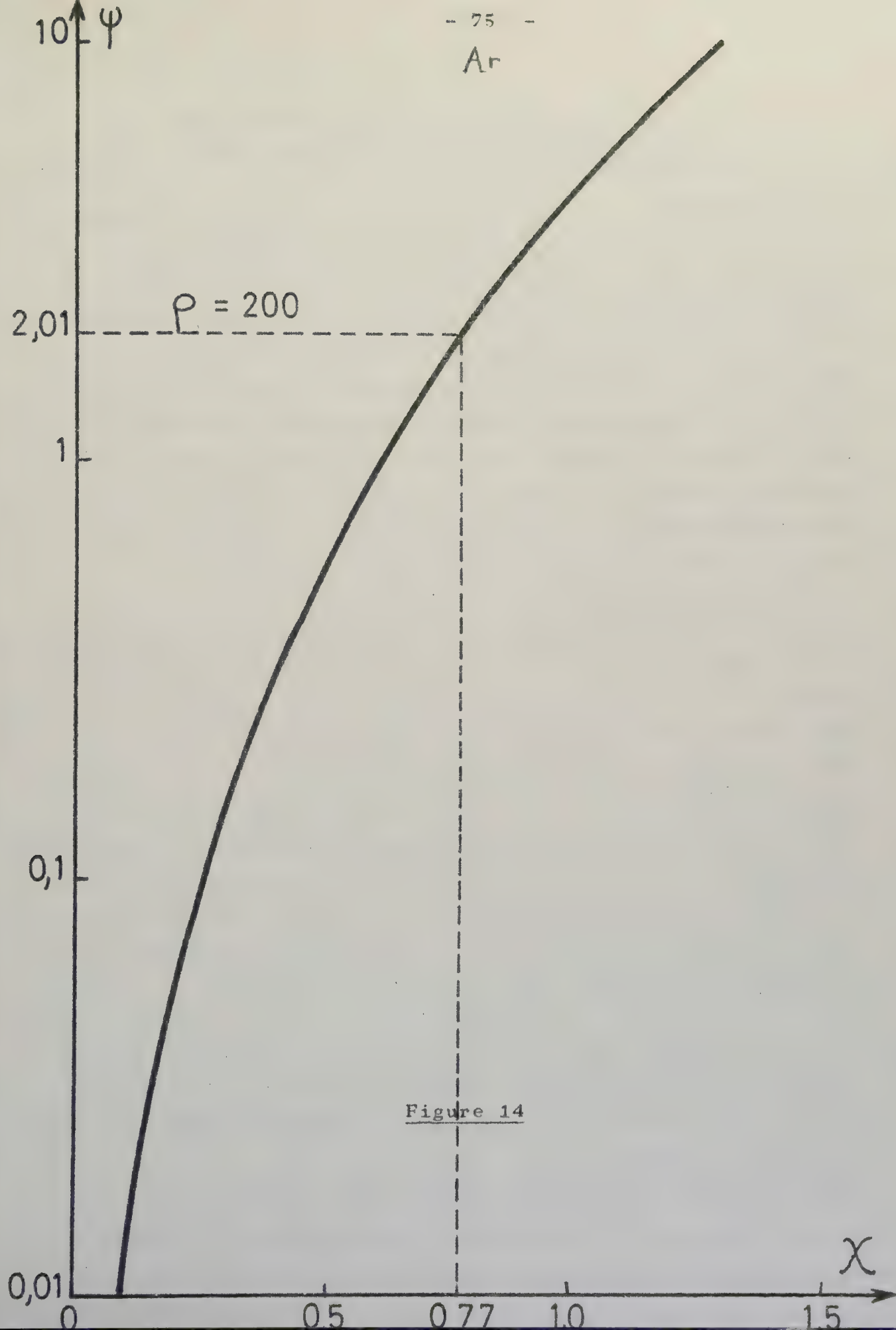
La courbe ψ en fonction de χ est représentée sur la figure 14.

La figure 12 montre que l'accord entre les valeurs de D_c déduites de l'expérience et de considérations géométriques est bon. Cependant il faut signaler plusieurs insuffisances de notre calcul théorique :

- l'indépendance des déplacements dans les cages qui a été supposé pour établir la formule (4,51) ne peut pas avoir lieu avec le modèle cage particulier défini par la suite. Il faudrait rendre compte des corrélations de positions entre voisins.

- le développement limité de (4,55) n'est valable que pour $x < 1$ ou $\chi < 1$ soit $\rho > \rho_m/8$ soit 170 amagat pour l'argon, cette condition est aussi celle pour laquelle le développement de $1/R^{a1}$ utilisé est valable. Cette condition est bien remplie à moyenne et haute densités.

Ainsi ces modèles, bien que très schématiques, rendent assez bien compte des phénomènes observés et témoignent des possibilités d'utilisation de la dépolarisation pour la connaissance de la structure des milieux denses.



V - ETUDE SPECTRALE DE LA PARTIE DEPOLARISEE DU RAYONNEMENT DIFFUSE PAR UN MILIEU DILUE

V - 1 - Intérêt

L'étude du taux de dépolarisation donne des renseignements sur la structure d'un milieu formé de molécules isotropes, la dépolarisation étant liée aux fluctuations dans le milieu. La vitesse d'évolution de ces fluctuations est responsable de la largeur spectrale du rayonnement dépolarisé diffusé. On peut donc espérer déduire de l'étude spectrale du rayonnement dépolarisé diffusé des renseignements sur le comportement dynamique du milieu. Nous avons fait un calcul du profil (27) dans l'hypothèse des fluctuations de champ ; au contraire LEVINE et BIRNBAUM (30) ont effectué ce calcul dans le cadre de leurs hypothèses (voir IV.3.6. Nous présentons ici notre calcul.

V - 2 - Etude théorique :

V - 2-1 - Principe :

Nous n'effectuons ce calcul que dans le cas d'un milieu dilué.

Nous pouvons alors isoler des couples et des molécules non perturbées ; la dépolarisation est liée à l'existence de ces couples accidentels.

Soit un couple a,m ; il est soumis au champ polarisant $\vec{G}$ et, du fait de l'existence de sa voisine, la molécule a est soumise au champ :

$$\vec{E}_{\text{eff}} = [U + \alpha (S^{am})] \vec{G}^m \quad (5,1)$$

Les molécules étant proches, on peut confondre $\vec{G}^a$ et $\vec{G}^m$.

Le moment dipolaire du couple est alors donné par :

$$= 2\alpha [U + \alpha (S^{am})] \vec{G}^a \quad (5,3)$$

On peut considérer le rayonnement dépolarisé comme la partie dépolarisée de la diffusion Raman par un couple dont l'ellipsoïde de polarisabilité est liée à la géométrie grâce aux fluctuations de champ.

La contribution à E_{Hh} de ce couple peut s'écrire :

$$E_{Hh}^{am} = C^{ste} S_{12}^{am} \exp(j\omega_e t) \exp(j\phi_a) G \quad (5,4)$$

ϕ_a représente le déphasage lié à la position de a (ou au centre de gravité du couple).

A basse densité les différents couples a_m sont indépendants et les champs émis sont en moyenne nuls : il suffit de sommer les intensités fournies par les différents couples et d'opérer l'analyse spectrale du terme (5,4) en faisant ensuite la moyenne sur tous les paramètres décrivant les couples.

Le champ diffusé n'est pas monochromatique, pour deux raisons :
 - S_{12}^{am} dépend du temps car, du fait de l'agitation thermique, la géométrie du couple évolue. Le temps caractéristique de la durée d'émission est de l'ordre de σ_0/v où v est la vitesse relative des deux molécules. L'ordre de grandeur de l'élargissement spectral correspondant est donné par :

$$\Delta v' \simeq v/\sigma_0$$

- ϕ_a dépend aussi du temps : c'est un effet Doppler. L'ordre de grandeur de l'élargissement est :

$$\frac{\Delta v''}{v} \simeq v/c \quad \text{soit} \quad \Delta v'' \simeq v/\lambda_0$$

On voit que les ordres de grandeur sont très différents ($\sigma_0/\lambda_0 \simeq 10^{-3}$). Dans le même esprit on notera que l'intervalle spectral Rayleigh-Brillouin est mille fois plus petit que la largeur spectrale de i . Nous négligerons donc le second type d'élargissement ce qui revient à faire l'approximation suivante : dans l'étude de l'émission du couple on peut considérer comme système d'axe fixe, un système d'orientation fixe et dont l'origine est solidaire de la molécule a .

On divise la contribution des chocs en deux termes :

- les chocs centraux pour lesquels les molécules se heurtent
- les chocs externes pour lesquels le paramètre d'impact b est supérieur au diamètre moléculaire σ_0 .

Pour décrire le mouvement relatif, les molécules sont assimilées à des sphères rigides élastiques : en cas de choc externe les trajectoires sont rectilignes et parcourues à vitesse constante, dans le cas contraire le mouvement relatif est assimilable à une

réflexion du centre de gravité de la molécule m sur la sphère de protection de la molécule a .

Nous appellerons ω_e et σ_e la pulsation et la fréquence en nombre d'onde du rayonnement excitateur, $\omega_e + \omega$ et $\sigma_e + \sigma$ les valeurs correspondantes pour le rayonnement diffusé.

V - 2-2 - Contribution des chocs externes :

Soient $(0,0,0)$ les coordonnées de la molécule a , (r_1, r_2, r_3) celles de la molécule m , $\vec{r}$ le vecteur (r_1, r_2, r_3) ,

$\vec{n} (n_1, n_2, n_3)$ la direction de propagation de l'atome m .

On a :

$$\vec{r} = \vec{b} + \vec{n} vt \quad \text{et} \quad \vec{b} = \vec{s} b \quad \text{où}$$

$\vec{s}(s_1, s_2, s_3)$ et $\vec{n}$ sont orthonormés.

La transformée de Fourier du champ diffusé E_{Hh}^{am} est alors :

$$f(\omega) = \mathcal{A} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{b^2(s_1 s_2) + (s_1 s_2 + s_2 n_1) bvt + n_1 n_2 v^2 t^2}{[b^2 + v^2 t^2]^{5/2}} \exp(-j\omega t) dt \quad (5,5)$$

Soit encore, en posant $vt/b = z$, $\omega b/v = \phi$:

$$f(\omega) = \frac{\mathcal{A}}{vb^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{(s_1 s_2) + (s_1 n_2 + s_2 n_1)z + (n_1 n_2)z^2}{(1 + z^2)^{5/2}} \exp(-j\phi z) dz \quad (5,6)$$

On définit les expressions suivantes :

$$C(m, p, \gamma) = \int_0^{+\infty} \frac{\cos \phi z \cdot z^p}{[1 + z^2 - 2\gamma z]^{5/2}} dz \quad (5,7)$$

$$S(m, p, \gamma) = \int_0^{+\infty} \frac{\sin \phi z \cdot z^p}{[1 + z^2 - 2\gamma z]^{5/2}} dz$$

Ces termes sont fonctions de ϕ donc de ω , l'expression $g(\omega) = |f(\omega)|^2$ peut alors être obtenue à partir de (5,6) :

$$g(\omega) = \frac{4|\mathcal{A}|^2}{v^2 b^4} \left[(s_1 s_2)^2 C^2(5/2, 0, 0) + (s_1 n_2 + s_2 n_1)^2 S^2(5/2, 1, 0) + (n_1 n_2)^2 C^2(5/2, 2, 0) + 2(s_1 n_1 s_2 n_2) C(5/2, 0, 0) C(5/2, 2, 0) \right] \quad (5,8)$$

Pour tenir compte de tous les couples possibles, on peut d'abord effectuer une moyenne sur toutes les orientations.

Selon les relations :

$$\overline{(s_1 s_2)^2} = \overline{(n_1 n_2)^2} = 1/15 ; \overline{(s_1 n_2 + s_2 n_1)^2} = 1/15 ; \overline{(s_1 n_1 s_2 n_2)} = -1/30$$

on obtient :

$$\overline{g(\omega)} = \frac{4 |A_0|^2}{45 v^2 b^4} \left[C^2(5/2, 0, 0) + C^2(5/2, 2, 0) - C(5/2, 0, 0) C(5/2, 2, 0) + 3 S^2(5/2, 1, 0) \right] \quad (5,9)$$

Par intégrations par parties ou par développements simples on peut ramener ces intégrales à des intégrales du type $C(n+\frac{1}{2}, 0, 0)$ qui s'expriment à l'aide des fonctions de Bessel de second espèce (50), d'où :

$$\overline{g(\omega)} = \frac{4 |A_0|^2}{45 v^2 b^4} \left[\phi^4 K_2^2(\phi) - 3 \phi^3 K_1(\phi) K_2(\phi) + (\phi^4 + 3 \phi^2) K_1^2(\phi) \right] \quad (5,10)$$

Le nombre de chocs par unité de temps pour une vitesse v est égal à : $N(v) v 2\pi b \, db$.

Cette expression représente le nombre de chocs entre molécules ayant une vitesse relative v et un paramètre d'impact compris entre b et $b + db$. La distribution spectrale, lorsqu'on effectue les moyennes sur les paramètres d'impact est caractérisée par $G(\omega)$:

$$G(\omega) = N(v) v \overline{g(\omega)} 2\pi b \, db$$

soit en posant $\phi_0 = \omega \sigma_0 / v$,

$$G(\omega) = \frac{8\pi N(v)}{45} |A_0|^2 \frac{\omega^2}{v^3} \int_{\phi_0}^{\infty} \left[\phi K_2^2(\phi) - 3 K_1(\phi) K_2(\phi) + (\phi + \frac{3}{\phi}) K_1^2(\phi) \right] d\phi \quad (5,11)$$

En utilisant les relations intégrro-différentielles (50) et en intégrant par parties on aboutit à la relation :

$$G(\omega) = |A_0|^2 \frac{8\pi N(v)}{45 \sigma_0^2 v} \left[K_1(\phi_0) K_2(\phi_0) \phi_0^3 - (3/2) K_1^2(\phi_0) \phi_0^2 \right] \quad (5,12)$$

La courbe correspondante est représentée sur la figure 15.

Aux valeurs élevées de ϕ_0 ou de ω , $G(\omega)$ possède le développement asymptotique suivant (51) :

$$\overline{G(\omega)}_{\omega \text{ élevé}} = C^{ste} \phi_0^2 \exp -2|\phi_0|$$

Soit en introduisant la différence de fréquence σ en cm^{-1}

PROFIL SPECTRAL DE L'INTENSITE DEPOLARISEE

— Profil total

- - - Contribution des
chocs externes

- · - Contribution des
chocs centraux

Largeur spectrale

Brillouin-Rayleigh

pour Ar :

$\begin{array}{c} | \\ > \\ | \end{array} \quad \begin{array}{c} | \\ < \\ | \end{array}$
 $2,7 \cdot 10^{-3}$

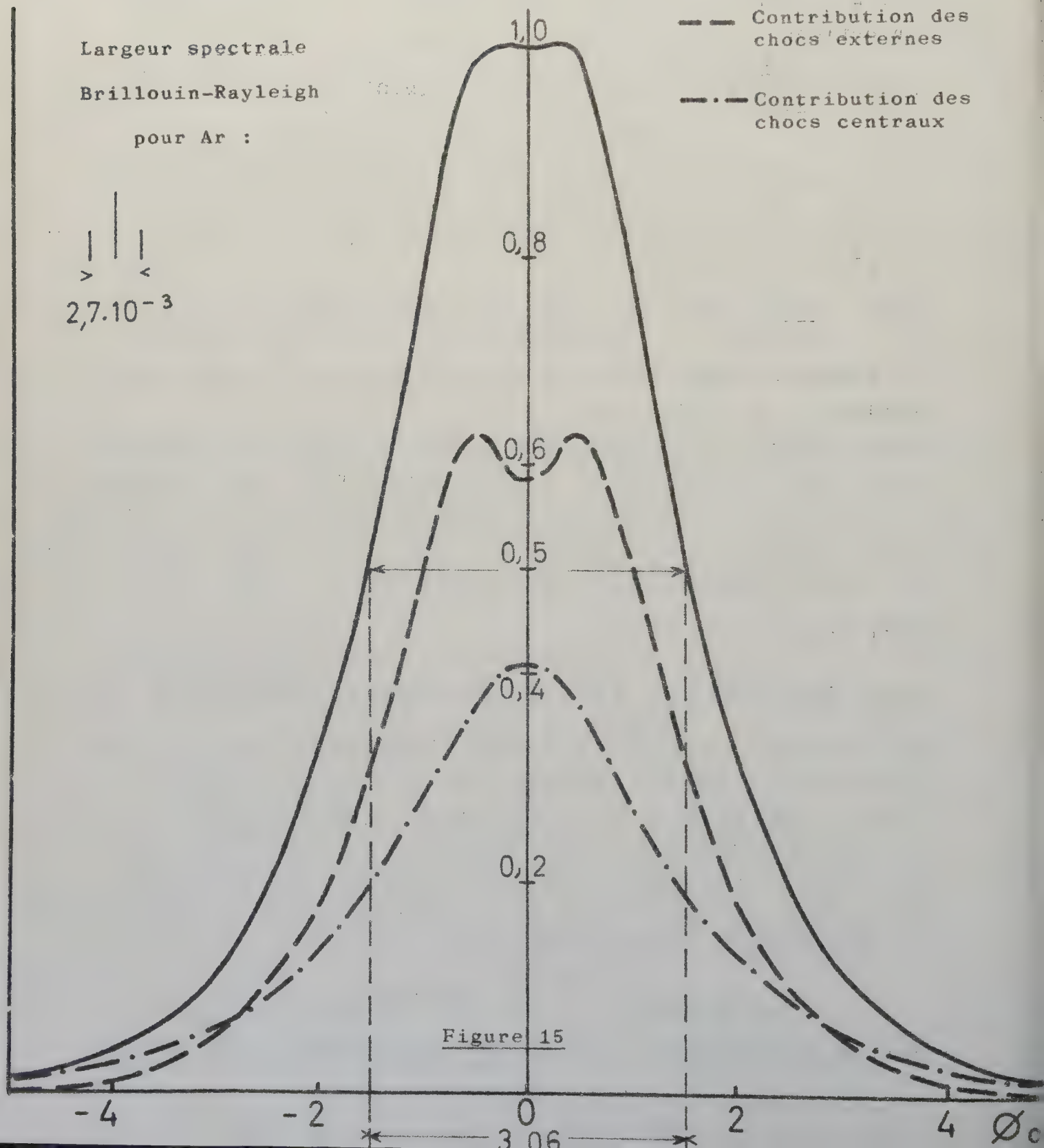


Figure 15

entre fréquences diffusée et excitatrice :

$$G(\sigma) = C^{\text{ste}} \sigma^2 \exp - \frac{|\sigma|}{u'} \quad (5,13)$$

où $u' = v/(4\pi c\sigma_0)$

On prévoit donc un comportement exponentiel pour l'intensité dans les ailes de la raie dépolarisée.

V - 2-3 - Contribution des chocs centraux :

La trajectoire est formée de deux segments de droites brisées. Le choc est élastique et fait intervenir deux sphères identiques ; la grandeur de la vitesse relative se conserve et le paramètre d'impact $\vec{b}$ se change au cours du choc en $\vec{b}'$ ($\vec{b}'$ est symétrique de $\vec{b}$ par rapport à la droite passant par le centre des deux sphères au cours du choc (52). Soit $\vec{s}$ le vecteur unitaire dirigé suivant cette droite, nous appellerons γ le produit scalaire $\vec{s} \cdot \vec{n}$ ($0 \geq \gamma \geq -1$) ($\gamma = 0$ correspond aux chocs tangents, $\gamma = -1$ aux chocs directs). La fonction F est définie ainsi : $F(\omega) = \sigma_0^2 \frac{v}{\omega} f(\omega)$.

$$F(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{(s_1 s_2) + (s_1 n_2 + s_2 n_1)z + (n_1 n_2) z^2}{[1 - 2\gamma |z| + z^2]^{5/2}} \exp(-j\phi_0 z) dz - \int_0^{\infty} \frac{4\gamma(s_1 s_2)z + [2\gamma(s_1 n_2 + s_2 n_1) - 4\gamma^2 s_1 s_2] z^2}{[1 - 2\gamma z + z^2]^{5/2}} \exp(-j\phi_0 z) dz \quad (5,14)$$

où : $z = vt/\sigma_0$, $\phi_0 = \omega\sigma_0/v$.

La fonction $F(\omega)$ se scinde en un terme réel et un terme imaginaire pur : $F = R + jI$.

$$R = 2s_1 s_2 C(5/2, 0, \gamma) - 4\gamma s_1 s_2 C(5/2, 1, \gamma) + 2[n_1 n_2 - \gamma(s_2 n_1 + s_1 n_2) + 2\gamma^2 s_1 s_2] C(5/2, 2, \gamma) \quad (5,15)$$

$$I = [4\gamma(s_1 s_2) - 2(s_2 n_1 + s_1 n_2)] S(5/2, 1, \gamma) + [2\gamma(s_1 n_2 + s_2 n_1) - 4\gamma^2(s_1 s_2)] S(5/2, 2, \gamma)$$

Pour arriver aux distributions d'énergie, on prend le module de F au carré, dont on effectue la moyenne de la façon suivante :

nous prendrons d'abord, pour une valeur de γ , la moyenne sur toutes les orientations relatives possibles des vecteurs $\vec{s}$ et $\vec{n}$, puis nous calculerons la moyenne sur toutes les valeurs possibles de γ .

Les moyennes du premier type, signalées par une barre supérieure, fournissent :

$$\overline{(s_1 s_2)^2} = \overline{(n_1 n_2)^2} = 1/15 ; \overline{s_1 s_2 n_1 n_2} = 1/30 (3\gamma^2 - 1) ;$$

$$\overline{(s_1 n_2)^2} = \overline{(s_2 n_1)^2} = 1/15 (2 - \gamma^2) ; \overline{s_2^2 s_1 n_1} = 1/15 \gamma ;$$

$$\overline{(s_2 n_1 + s_1 n_2)^2} = 1/15 (3 + \gamma^2). \quad (5,16)$$

On en déduit :

$$15/4 |F|^2 = D_0 + D_1(1+\gamma) + D_2(1+\gamma)^2 + D_3(1+\gamma)^3 + D_4(1+\gamma)^4 \quad (5,17)$$

où :

$$D_0 = [C(5/2, 0, \gamma) + C(5/2, 2, \gamma) + 2C(5/2, 1, \gamma)]^2$$

$$D_1 = 6S^2(5/2, 1, \gamma) - 6C^2(5/2, 2, \gamma) - 8C^2(5/2, 1, \gamma) + \\ 6S^2(5/2, 2, \gamma) - 6C(5/2, 0, \gamma)C(5/2, 2, \gamma) - 4C(5/2, 0, \gamma)C(5/2, 1, \gamma) \\ 12S(5/2, 1, \gamma)S(5/2, 2, \gamma) - 16C(5/2, 2, \gamma)C(5/2, 1, \gamma)$$

$$D_2 = -3S^2(5/2, 1, \gamma) + 15C^2(5/2, 2, \gamma) + 4C^2(5/2, 1, \gamma) \\ - 15S^2(5/2, 2, \gamma) + 3C(5/2, 2, \gamma)C(5/2, 0, \gamma) \quad (5,18) \\ - 18S(5/2, 1, \gamma)S(5/2, 2, \gamma) + 18C(5/2, 2, \gamma)C(5/2, 1, \gamma)$$

$$D_3 = -12C^2(5/2, 2, \gamma) + 12S^2(5/2, 2, \gamma) \\ + 6S(5/2, 1, \gamma)S(5/2, 2, \gamma) - 6C(5/2, 2, \gamma)C(5/2, 1, \gamma)$$

$$D_4 = 3C^2(5/2, 2, \gamma) - 3S^2(5/2, 2, \gamma)$$

Le cas $\gamma = 0$, cas limite entre les chocs externes et les chocs centraux a été résolu rigoureusement ; on peut également donner

une solution exacte au cas des chocs directs ($\gamma = -1$) :

$15/4 |F|^2$ se réduit alors au seul terme D_0 qui, pour $\gamma = -1$, vaut :

$$D_0 (\gamma = -1) = \left[\int_0^{\infty} \frac{\cos \varphi_0 z}{(1+z)^3} dz \right]^2 \quad (5,19)$$

Cette fonction est réductible aux cosinus et sinus intégrales :

$$Ci(x) = \int_0^x \frac{\cos t}{t} dt \quad \text{et} \quad si(x) = \int_0^x \frac{\sin t}{t} dt,$$

dont les valeurs sont connues. D_0 est donc calculable. Ainsi, les profils spectraux correspondant aux chocs rasants et directs sont connus. Nous allons tenter d'en déduire le profil d'un choc intermédiaire, à l'aide d'approximations. On remarque en effet que, dans la relation (5,14), intervient aux dénominateurs des intégrants que nous écrirons sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} (1 + z^2 - 2\gamma |z|)^{5/2} &= (1 + |z|)^5 \left[1 - 2 \frac{1 + \gamma}{\left[\sqrt{2} + \frac{1}{\sqrt{2}} \right]^2} \right]^{5/2} \\ &= (1 + |z|)^5 h(z) \end{aligned}$$

$h(z)$ est stationnaire aux alentours de $|z| = 1$ et vaut alors $(\frac{1-\gamma}{2})^{5/2}$. Nous remplaçons $h(z)$ par 1 lorsque $|z|$ est supérieur à 6 ou inférieur à $1/6$, et par $(\frac{1-\gamma}{2})^{5/2}$ pour $6 \gg |z| \gg 1/6$.

On respecte ainsi les valeurs de la fonction en $z = 0$ et 1, et son comportement asymptotique pour les grandes valeurs de la variable. De fait, le cas $|z| > 6$ est sans importance car la partie dépolarisée du rayonnement diffusé fait intervenir le terme $\sum_l (R^{al})^{-6}$ dont la contribution pour les distances $R^{al} > 6\sigma_0$ est très faible. Par ailleurs, dans l'étude de la contribution du domaine $|z| < 1/6$, nous distinguerons deux cas :

- le numérateur de l'intégrant est nul pour $z = 0$, et son maximum, pour des valeurs de φ_0 pas trop élevées (partie centrale de la raie), est situé à des valeurs beaucoup plus élevées que $z = 1/6$. La contribution du domaine $|z| < 1/6$ est alors faible et on peut remplacer $h(z)$ par $(\frac{1-\gamma}{2})^{5/2}$ pour toutes les valeurs de z . Ceci est réalisé dans le cas des intégrales suivantes :

$C(5/2, 1, \gamma)$, $C(5/2, 2, \gamma)$, $S(5/2, 1, \gamma)$ et $S(5/2, 2, \gamma)$,
que nous pouvons remplacer respectivement par :

$$\left(\frac{2}{1-\gamma}\right)^{5/2} C(5/2, 1, -1), \quad \left(\frac{2}{1-\gamma}\right)^{5/2} C(5/2, 2, -1) \quad (5,20)$$

$$\left(\frac{2}{1-\gamma}\right)^{5/2} S(5/2, 1, -1) \text{ et } \left(\frac{2}{1-\gamma}\right)^{5/2} S(5/2, 2, -1)$$

- le numérateur n'est pas nul pour $z = 0$ (cas de $C(5/2, 0, \gamma)$)
Selon les approximations déjà énoncées :

$$C(5/2, 0, \gamma) = \int_0^{\phi_0} \frac{\cos \phi_0 z}{(1+z)^5} dz + \left(\frac{2}{1-\gamma}\right)^{5/2} \int_{\phi_0}^{\infty} \frac{\cos \phi_0 z}{(1+z)^5} dz$$

d'où :

$$C(5/2, 0, \gamma) = \left(\frac{2}{1-\gamma}\right)^{5/2} \int_0^{\infty} \frac{\cos \phi_0 z}{(1+z)^5} dz + \left[1 - \left(\frac{2}{1-\gamma}\right)^{5/2}\right] \int_0^{\phi_0} \frac{\cos \phi_0 z}{(1+z)^5} dz \quad (5,21)$$

La première intégrale de l'expression (5,21) est connue et est égale à $C(5/2, 0, -1)$; pour des valeurs de ϕ_0 pas trop élevées, les termes intervenant dans la seconde intégrale varient peu et nous remplacerons celle-ci par la valeur approchée :

$$\left[\int_0^{\phi_0} \cos \phi_0 z dz \int_0^{\phi_0} \frac{1}{(1+z)^5} dz \right] \left[1 - \left(\frac{2}{1-\gamma}\right)^{5/2} \right]$$

Ces diverses approximations sont contrôlables de la façon suivante : les résultats obtenus sont rigoureux pour $\gamma = -1$ et les approximations faites sont de moins en moins justifiées quand on s'approche du choc tangent ($\gamma = 0$). Nous pouvons vérifier que, néanmoins, les résultats obtenus dans le cas du choc tangent à l'aide des approximations précédentes sont voisins de ceux déduits d'un calcul exact. Le calcul rigoureux peut être effectué à partir de l'expression (5,9), le calcul approché en développant dans (5,17) les fonctions C et S, comme nous l'avons fait, et en posant $\gamma = 0$. Les résultats de ces deux calculs sont reportés sur la figure 16. On constate que dans la partie centrale de la raie ces deux méthodes fournissent des résultats voisins : les approximations faites semblent justifiées. Les différentes fonctions qui apparaissent dans la formule (5,10) se ramènent alors à des fonctions du type :

$$\frac{\sin \phi_0/6}{\phi_0}, C(5/2, 0, -1), C(5/2, 1, -1) \dots \text{etc...}$$

CONTROLE DES APPROXIMATIONS :
PROFIL DES CHOCS TANGENTS ($\gamma = 0$)

— Courbe approchée
- - - Courbe rigoureuse

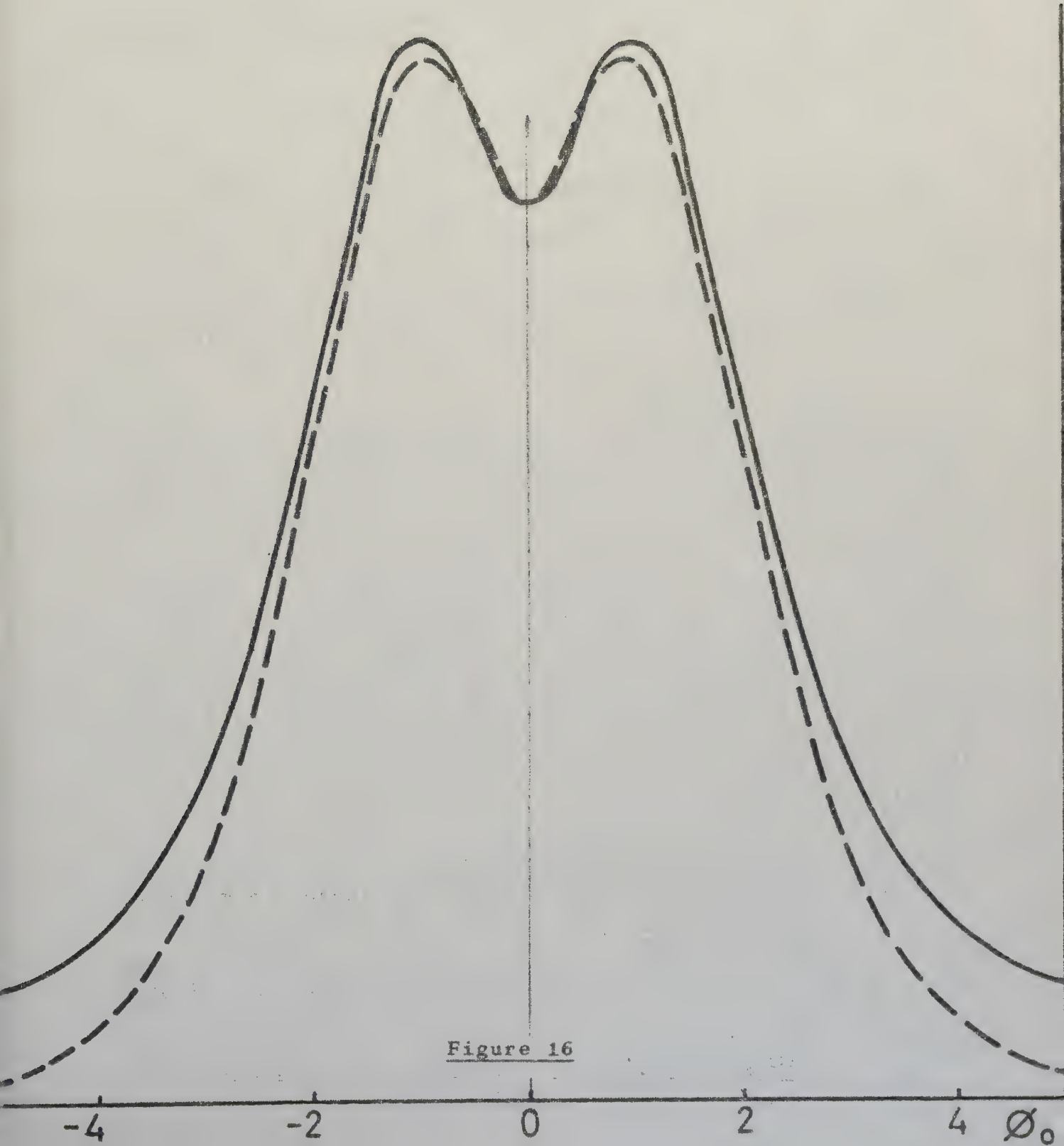


Figure 16

Les fonctions $C(5/2, p, -1)$ se réduisent, par développement ou intégration par partie, à $C(3/2, 0-1)$ et $S(3/2, 0-1)$ eux-mêmes exprimables en termes de cosinus et sinus intégrales. Pour chaque valeur de γ , $|F|^2$ est donc tabulable et on connaît sa dépendance avec γ . Il reste à faire la moyenne sur toutes les valeurs possibles de γ . On a :

$$b^2 = \sigma_0^2 (1 - \gamma^2), \quad \overline{g(\omega)} = \frac{|F|^2}{\sigma_0^4 v^2} \overline{|F|^2}$$

$$G(\omega) = - \int_{-1}^0 N(v) v 2\pi \overline{g(\omega)} \sigma_0^2 \gamma d\gamma \quad (5,22)$$

Dans la moyenne de $|F|^2$ il apparaît des termes de la forme de $(1+\gamma)^r (1-\gamma)^{-s}$ où $r = 0, 1, 2, 3, 4$ $s = 0, 5/2, 5$ qu'il est possible d'intégrer. Le profil moyen résultant des chocs externes et des chocs centraux est obtenu par superposition (fig.15).

V -2-4 - Résultat global :

Pour une vitesse relative v , nous avons tracé le profil spectral (fig. 15) correspondant à l'ensemble des orientations et paramètres d'impact possibles. Cette courbe ne présente pas de variations brusques ou oscillations et nous nous sommes contentés de confondre le profil spectral moyen, correspondant à la distribution des valeurs possibles de v , avec le profil pour la vitesse relative moyenne v . Nos méthodes d'approximations ne donnent des résultats valables que pour la partie centrale de la raie que nous allons d'abord examiner avant de discuter les renseignements que l'on peut déduire de nos calculs, concernant les pieds de la raie.

V - 2-4-1 - Centre de la raie dépolarisée :

Du profil (figure 15) on peut déduire une largeur à mi-hauteur :

$$\Delta\omega_{1/2} = 3,06 \frac{v}{\sigma_0} \quad (5,23)$$

Soit, en adoptant comme vitesse relative moyenne $v = 4 \sqrt{\frac{RT}{M}}$

on trouve comme largeur à mi-hauteur :

$$\Delta\sigma_{1/2} = \frac{\Delta\omega_{1/2}}{2\pi c} = 3,34, 10^{-7} \frac{1}{\sigma_0} \sqrt{T/M} \quad (5,24)$$

Pour l'argon et le méthane les valeurs calculées de $\Delta\sigma_{\gamma_2}$ à température ambiante sont respectivement $26,6 \text{ cm}^{-1}$ et $37,7 \text{ cm}^{-1}$. Ces prévisions ne sont valables qu'à basse densité. Nous n'avons pas déterminé expérimentalement le profil spectral dans la région centrale de la raie mais effectué un contrôle global de nos prévisions. L'accord est satisfaisant.

V - 2-4-2 - Ailes de la raie dépolarisée :

Dans le cas des chocs externes l'équation (5,13) donne le comportement asymptotique aux grands écarts de fréquences. Le coefficient u' intervenant dans l'exponentielle a pour valeur :

$$u' = \frac{v}{4 \pi c \sigma_0} = 5,46 \cdot 10^{-8} \frac{1}{\sigma_0} \sqrt{T/M} \quad (5,25)$$

Dans le cas de l'argon à température ambiante u' a pour valeur $4,3 \text{ cm}^{-1}$.

Dans le cas des chocs centraux les approximations faites ne sont plus valables pour le calcul des ailes ; nous nous contenterons de prévoir qualitativement l'influence de ces chocs sur les ailes. Un calcul élémentaire montre que l'intensité due aux chocs externes est $3\pi/16$ de l'intensité totale soit près de 60 % : les chocs centraux et externes ont des contributions comparables à la dépolarisation. Les chocs centraux représentent des variations brutales et importantes de moment dipolaire : leurs contributions aux ailes doivent être importantes. Le cas des chocs centraux tangents a été rigoureusement étudié : il suffit de remplacer dans l'expression (5,10) ϕ par ϕ_0 , le comportement asymptotique est alors voisin de celui calculé pour les chocs externes. Les chocs directs ont aussi une influence exactement connue et représentée par l'intégrale (5,19) qui s'exprime à l'aide des sinus et cosinus intégrales :

$$I_{nt} = 1/4 \left[1 + (\phi_0^2 \cos \phi_0) \text{Ci}(\phi_0) + \phi_0^2 \sin \phi_0 \text{si}(\phi_0) \right]^2 \quad (5,26)$$

dont le développement asymptotique est :

$$I_{nt \text{ As}} = \left[\frac{1}{2} \sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m \frac{(2m+3)!}{\phi_0^{2m+2}} + O\left(\frac{1}{\phi_0^{2M+4}}\right) \right]^2 \quad (5,27)$$

Sa forme n'est pas exponentielle et présente des pieds plus importants. Il est cependant possible que cette contribution aux ailes ne prévaille que pour la partie extrême des ailes : en tout cas, ceci correspond à un élargissement de la distribution spectrale. Ainsi, si le profil spectral total peut se mettre sous la forme :

$$G(\sigma) = f(\sigma) \exp - \frac{|\sigma|}{u''} \quad (5,28)$$

où $f(\sigma)$ varie moins vite qu'une exponentielle, on doit s'attendre à ce que la valeur de u'' soit supérieure à celle de u' . On a pour l'argon à basse densité et température ambiante : $u'' > 4,3 \text{ cm}^{-1}$.

V - 3 - Contrôle expérimental :

V-3-1 - Principe du contrôle :

Nous avons utilisé le principe suivant : la transmission globale d'un filtre interférentiel dépend du profil spectral du rayonnement qui le traverse. On étudie la transmission des intensités suivantes : $I = V_v, i = V_h + H_h$. L'étude expérimentale de la dépolarisation nous a conduit à la relation suivante :

$$i = \eta I = (A\xi) I + \eta_0 I. \quad (5,29)$$

L'intensité i se décompose de deux parties :

- la partie fondamentale $(A\xi) I$ qui présente une largeur spectrale importante, objet de notre précédent calcul,
- la deuxième partie, représentée par le terme $\eta_0 I$ est due à l'ouverture finie des faisceaux. Ce terme exprime le fait qu'un dipôle émet à travers des diaphragmes qui lui sont coaxiaux du fait de l'inclinaison des rayons sur l'axe. La répartition spectrale correspondante est celle de I . La transmission par un filtre de l'intensité $\eta_0 I$ est donc la même que celle de I . Or cette dernière a la structure Brillouin et Rayleigh pour sa plus grosse part, structure qui est très étroite en regard de la demi-largeur du filtre : $\eta_0 I$ peut être considéré comme monochromatique de fréquence σ_e .

Le filtre utilisé présente sa transmission maximum T_0 pour la fréquence σ_e . A la fréquence $\sigma + \sigma_e$ cette transmission

devient : $T_0 f(\sigma)$ ($f(\sigma) \leq 1$, $f(0) = 1$). La transmission T de la partie fondamentale de i ($A \xi I$) est alors :

$$T = T_0 \theta \quad \text{avec} \quad \theta = \frac{\int f(\sigma) g(\sigma) d\sigma}{\int g(\sigma) d\sigma} \quad (5,30)$$

alors que la transmission de I et de $\eta_0 I$ est simplement T_0 . Le taux de dépolarisation de la lumière diffusée ayant traversé le filtre est ainsi :

$$\eta = (A \xi) \theta + \eta_0 \quad (5,31)$$

On voit que η varie linéairement avec la variable thermodynamique ξ ; l'origine est la même que s'il n'y avait pas de filtre mais la pente est multipliée par un facteur θ .

On peut calculer la valeur de θ qui est liée au profil spectral $g(\sigma)$ du rayonnement dépolarisé et à celui du filtre $f(\sigma)$.

Nous avons utilisé un filtre Thin Film Products Inc. de largeur à mi-transmission égale à 27 cm^{-1} dont le profil est donné par le fabricant. La valeur théorique de θ serait alors :

$$\theta = \frac{\Delta \sigma_f}{\sqrt{\Delta \sigma_f^2 + \Delta \sigma_i^2}} \quad (5,32)$$

si les profils des raies et du filtre étaient gaussiens de largeurs respectives $\Delta \sigma_i$ et $\Delta \sigma_f$. La valeur de θ calculée ainsi pour l'argon et le méthane est 0,71 et 0,58. Un calcul numérique exact, tenant compte des profils corrects, conduit aux valeurs 0,71 et 0,56. Nous allons confronter ces valeurs aux déterminations expérimentales.

V - 3-2 - Résultats expérimentaux :

Lors de la mesure globale de η on interpose le filtre interférentiel entre la cuve et le photomultiplicateur. Une lentille dont le foyer est en O_1 permet de limiter à 6.10^{-3} rd l'inclinaison maximale des rayons sur la normale au filtre. En effet il est important de réduire cette inclinaison, une ouverture trop grande risquerait de fausser les mesures, puisque les différentes intensités en seraient affectées de façons non identiques du fait de leurs structures spectrales différentes.

Les résultats sont reportés sur les graphiques 17 et 18 où

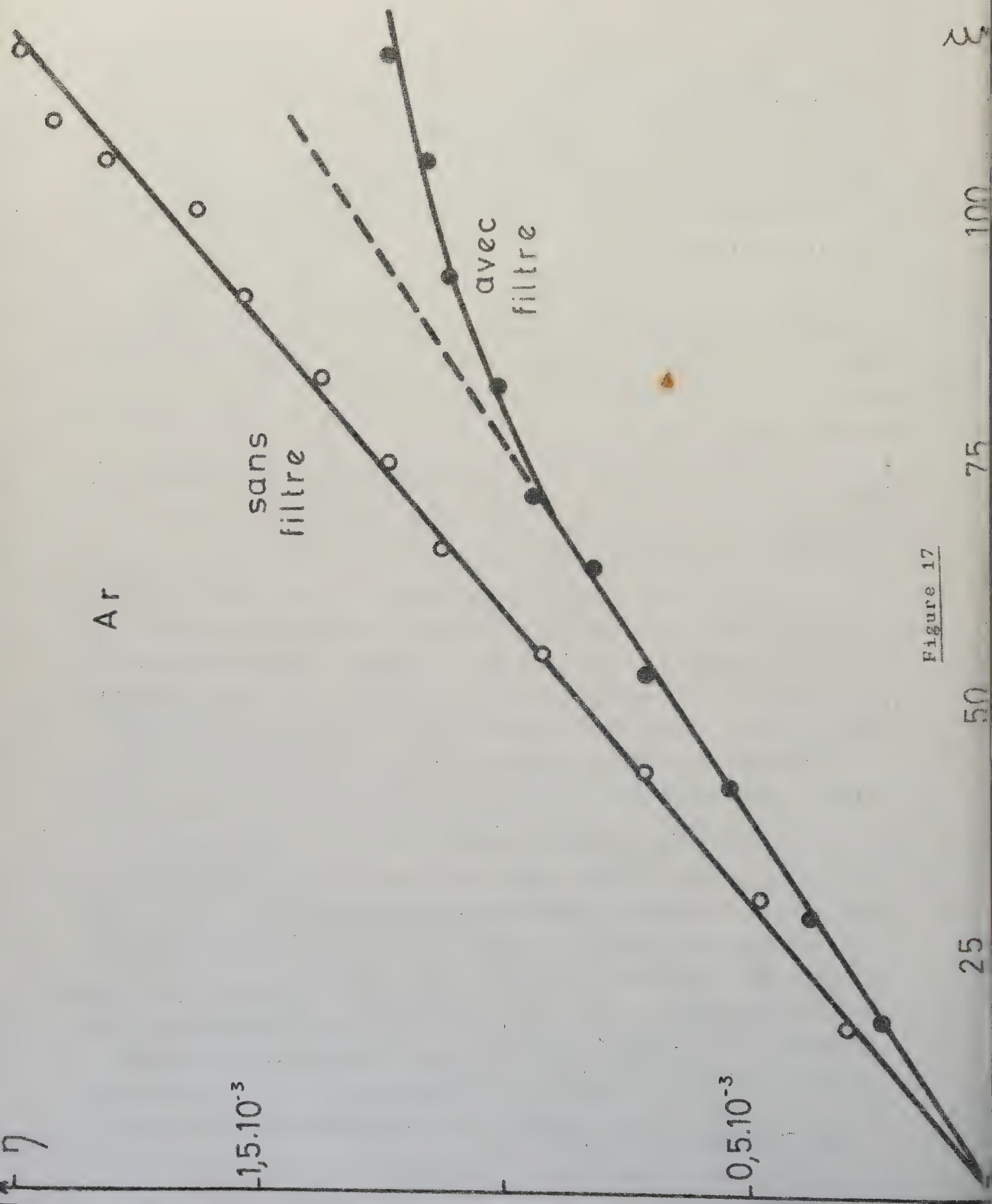


Figure 17

CH₄

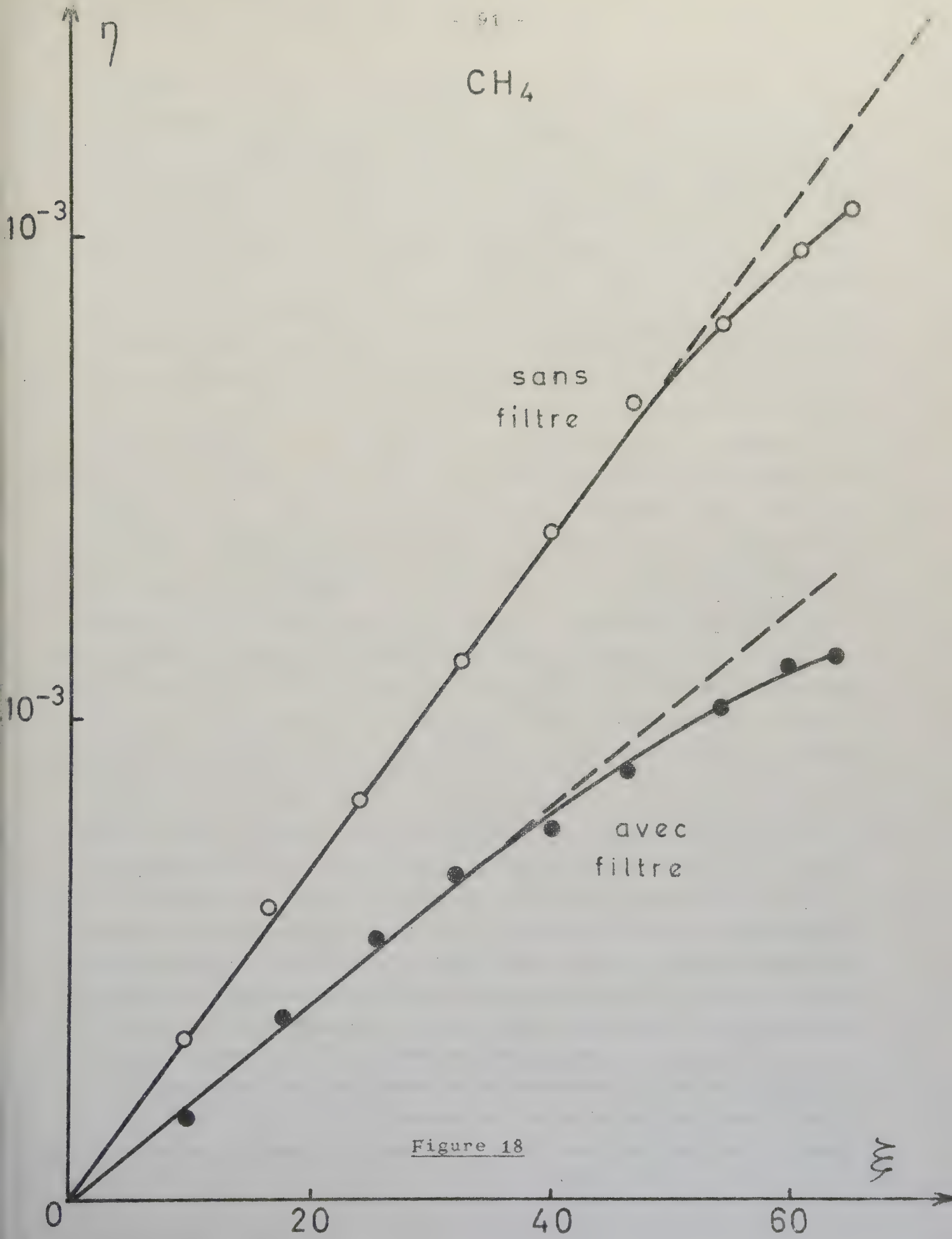


Figure 18

sont indiquées les valeurs mesurées de $\eta_T - \eta_0$ et les valeurs correspondantes de ξ , pour l'argon et le méthane. Pour l'argon les pentes avec et sans filtre sont égales à $(1,30 \pm 0,08) \cdot 10^{-5}$ et $(1,77 \pm 0,06) \cdot 10^{-5}$, les valeurs correspondantes pour le méthane sont $(2,14 \pm 0,10) \cdot 10^{-5}$ et $(3,59 \pm 0,08) \cdot 10^{-5}$. Les valeurs expérimentales de θ sont donc égales à $(0,73 \pm 0,07)$ et $(0,59 \pm 0,05)$.

V - 3.3 - Conclusions :

L'accord entre la théorie et l'expérience semble donc assez satisfaisant puisque les valeurs théoriques et expérimentales de θ se recoupent.

Ce contrôle n'a évidemment pas la valeur d'une détermination directe de profil mais, celle-ci n'étant pas commode, le contrôle effectué est néanmoins intéressant. En effet, le comportement exponentiel des ailes a bien été observé expérimentalement dans l'argon dilué (31) (et même dans le cas d'un milieu dense (46) (47) pour lequel il n'y a pas de calcul théorique), mais il est difficile de déterminer le profil du centre de la raie à cause de la lumière parasite ($\eta_0 I$) intense et disposée au centre. La méthode proposée élimine cette difficulté car η_0 n'intervient pas dans la détermination de θ (pente de la courbe $\eta_T(\xi)$) et permet de prolonger vers le centre les déterminations directes de profil. La précision de notre méthode pourrait être améliorée par l'emploi d'un jeu de filtres.

On constate sur les graphiques que la transmission du filtre diminue lorsque les densités d'argon et de méthane atteignent respectivement 100 Amagat et 60 Amagat, ce qui traduit un élargissement du profil spectral. Cet élargissement a d'ailleurs été observé directement (46) (47) et peut être interprété ainsi : à haute densité les déplacements moléculaires sont limités, les durées des fluctuations sont donc abrégées, ce qui se traduit par un élargissement du profil spectral. On entrevoit ainsi le grand intérêt des études expérimentales et théoriques du profil dans le cas d'un milieu dense.

Dans le cas des milieux dilués on peut confronter les prévisions

théoriques de H.B. LEVINE et G. BIRNBAUM (30) et nos calculs aux déterminations expérimentales des ailes et donnons les résultats du contrôle du profil dans la région centrale, contrôle effectué sur nos résultats théoriques.

Valeur de θ : Contrôle du centre de la raie

Gaz	Valeur expérimentale	Valeur théorique (nos calculs)
Ar	$0,73 \pm 0,07$	0,71
CH ₄	$0,59 \pm 0,05$	0,56

L'accord avec notre calcul est donc correct.

Pour le comportement asymptotique, on note les valeurs de u' et u'' définies par les équations (5,13) et (5,28).

Valeurs de u' et u'' : ailes de la raie

Gaz	Valeur théorique de u'		Valeur expérimentale de u'' (1)
	Calcul (30)	notre calcul	
Ar	35 cm^{-1} (2)	$4,3 \text{ cm}^{-1}$	10 cm^{-1} (31)

(1) On doit avoir $u'' > u'$ (voir V.2.4.2.)

(2) Cette valeur a été mesurée sur le graphique 1 du travail (30)

L'inégalité $u'' > u'$ est possible avec notre théorie mais non avec le calcul (30). Cependant il n'est évidemment pas possible de conclure en l'exactitude de nos calculs. Une détermination correcte du comportement asymptotique de la contribution des chocs centraux serait nécessaire.

Ainsi les résultats expérimentaux et théoriques actuellement connus sont insuffisamment nombreux ou précis, mais

ces études apparaissent riches en enseignements possibles.

VI - CONCLUSION GENERALE

Nous résumons ici ce que notre travail apporte de nouveau dans l'étude de la dépolarisation de la lumière diffusée par un milieu formé de molécules isotropes et indiquons les principales difficultés soulevées mais non résolues. De plus nous montrons comment le sujet particulier étudié s'intègre dans l'étude beaucoup plus vaste des effets des fluctuations de moment dipolaire induit, et en déduisons les développements possibles de ce travail.

VI - 1 - Apport :

Sur le plan expérimental nous présentons les premières mesures de dépolarisation induite par la pression. Le contrôle expérimental de nos prévisions théoriques sur le profil d'une composante dépolarisée suit la détermination des ailes de ce profil par MAC TAGUE et BIRNBAUM (31). Ces expériences ont été rendues possibles par l'usage des lasers. L'étude de la dépolarisation de la diffusion apparaît comme une voie d'accès aux fluctuations de moment dipolaire beaucoup plus commode que l'étude de l'écart à la loi de Clausius-Mosotti : dans le premier cas on observe directement le phénomène (intensités dépolarisées) tandis que dans le second on doit effectuer la différence entre une détermination expérimentale et la valeur théorique correspondante, la précision nécessaire alors est considérable et les résultats sont incertains pour les milieux denses. Dans le domaine théorique les travaux de MAZUR, MANDEL et JANSSEN nous ont permis de montrer que les fluctuations de moment dipolaire conduisant à la dépolarisation sont surtout dues aux fluctuations de champ, confirmant ainsi, dans ce domaine, l'hypothèse fondamentale du travail de YVON.

Il n'en est plus de même si on considère l'influence de ces fluctuations sur le taux de diffusion du milieu : l'influence des variations de polarisabilité est alors notable. La dépolarisation étant ainsi connectée à l'asymétrie de l'environnement de chaque molécule, permet l'étude de cette dernière. Nous avons développé deux calculs du taux de dépolarisation en simulant

l'irrégularité de l'environnement à l'aide de modèles. L'accord assez satisfaisant avec l'expérience, en dépit du caractère trop simple des modèles témoigne de l'intérêt que présente la dépolarisation pour la thermodynamique. De plus nous avons obtenu quelques résultats nouveaux de nature différente : profils spectraux des intensités dépolarisées dans le cas des milieux peu denses, relation de ces intensités avec les ailes Brillouin-Rayleigh à toute densité, expression numérique des effets d'interférence à moyenne densité.

La confrontation avec l'expérience est rappelée sur la tableau suivant, qui concerne l'argon :

Origine des données	Rapport des intensités dépolarisées		Comparaison avec l'intensité polarisée			Profil spectral de l'intensité dépolarisée	
	Hh/Vh	Hh/Hv	$\frac{Vh}{V_{vaile}}$	$\frac{10^5 \eta}{\xi}$	haute densité	centre	Ailes : "u"
Expérience	# 1	# 1	# 3/4	# 1,8	fig	mes.indi	10cm^{-1}
Lévine et Birnbaum	1	1	~0,07	# 25	pas de calcul		$>35\text{cm}^{-1}$
Theimer et Paul	~2,5	~2,5	~0,04	# 4,0	pas de calcul	pas de	calcul
nos calculs	1	1	3/4	# 2,2	écart < 35 %	bon contrôle	$>4,3\text{cm}^{-1}$

L'accord de l'expérience avec nos calculs est donc assez satisfaisant. BUCKINGHAM et STEPHENS ont donné des prévisions identiques pour le rapport des intensités dépolarisées et ont prévu un taux de dépolarisation à basse densité égal à la moitié de celui que nous avons calculé. La théorie de KIELICH donne des résultats identiques pour le calcul du rapport des intensités dépolarisées et pour le taux de dépolarisation à basse densité. Cependant pour aboutir à nos prévisions un certain nombre de difficultés ont été laissées irrésolues que nous allons signaler.

VI - 2 - Difficultés non résolues :

Nous rappelons la discussion faite concernant la séparation des molécules en deux classes : la justification de la possibilité d'effectuer une coupure est très délicate. Un autre point épineux est lié aux limites de validité de l'approximation dipolaire : il faudrait savoir déterminer le champ créé par un atome à une distance de son centre qui n'est pas très grande devant son rayon et connaître sa réponse à un champ variant rapidement à l'intérieur du volume atomique. Enfin on ignore ce qui se passe lors des approches à très courte distance. Ces difficultés sont très fondamentales.

VI - 3 - Développement possibles de ces études :

Il est intéressant de noter que l'étude fine de la diffusion peut s'intégrer avec profit à une étude beaucoup plus vaste des effets des fluctuations des moments dipolaires. Si nous considérons un milieu peu dense, formé de molécules isotropes qui, isolées, ont la polarisabilité α , un couple dans ce milieu présente une polarisabilité (α'), caractérisée par une part isotrope $2\alpha + \alpha_p$, une part purement anisotrope δ où α_p et δ sont induits par la proximité des éléments du couple. Nous avons vu que :

- l'étude fine de la constante diélectrique ou de l'indice de réfraction fait intervenir $\langle \alpha_p \rangle$
- l'étude de la dépolarisation fournit $\langle \delta^2 \rangle$, l'étude simultanée des ailes Brillouin-Rayleigh permet de déduire $\langle \alpha_p^2 \rangle$. L'étude précise des raies Brillouin et Rayleigh et la connaissance théorique précise de V_{v_0} devraient permettre de déterminer $\langle \alpha_p \rangle$ mais ce n'est pas actuellement réalisable.
- l'effet Kerr conduit à la détermination de $\langle \delta^2 \rangle$ et des effets non linéaires conduisant à une anisotropie de chaque molécule ; il est, d'ailleurs possible de séparer ces deux effets en analysant la dépendance de l'effet Kerr avec la densité (54) (55).

On notera, en outre, que, dans le cadre des théories de MAZUR, JANSEN et MANDEL, l'effet Kerr et la dépolarisation sont liées aux fluctuations de champ tandis que les écarts aux lois

de Clausius-Mosotti et de Lorenz-Lorenz dépendent aussi des fluctuations de polarisabilité.

Historiquement, un travail important a surtout été fait pour l'étude de la constante diélectrique mais il semble qu'actuellement l'étude de la dépolarisation soit plus aisée et les résultats correspondants plus facilement exploitables. En tout cas, on note l'intérêt qu'il y aurait à mener simultanément toutes ces études qui paraissent complémentaires.

Enfin, l'étude des intensités dépolarisées présentent un intérêt pour une connaissance thermodynamique du milieu. Comme la diffusion Brillouin-Rayleigh, la diffusion dépolarisée traduit l'existence de fluctuations dans le milieu. Cependant, les renseignements obtenus par ces deux types d'étude ne sont pas les mêmes. En effet la destruction du champ diffusé moyen a une origine différente : dans le cas du Brillouin-Rayleigh, les interférences destructives sont liées aux déphasages dus aux propagations, tandis que, dans le cas de la dépolarisation, les perturbations créées sur une molécule par ses différentes voisines, placées à une distance n'excédant guère deux diamètres moléculaires, se détruisent par symétrie. On voit que, dans le cas du Rayleigh-Brillouin, l'échelle d'observation est la longueur d'onde (les renseignements obtenus seront d'ordre macroscopique) tandis que la dépolarisation ne corrèle qu'un nombre très limité de molécules. Cette caractéristique nous a permis de calculer la dépolarisation par un milieu dense à l'aide de modèles très simples. Ainsi, l'étude du taux de dépolarisation fournit des renseignements sur la grandeur des fluctuations correspondantes dans le milieu tandis que celle du profil spectral indique comment évoluent ces fluctuations.

Les développements possibles de l'étude de la dépolarisation nous paraissent donc nombreux.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) A. EINSTEIN - Ann. Physik, 33, 1275, (1901)
- (2) M. SMOLUCHOWSKI - Ann. Physik, 25, 205, (1908)
- (3) V.S. STARUNOV - Opt. and Spect., 18, 165, (1965)
- (4) D.H. RANK, E.M. KIESS and U. FINK - J.O.S.A., 56, 163, (1966)
- (5) H.Z. CUMMINS and R.W. GAMMOW - J. Chem. Phys., 44, 2785, (1966)
- (6) R.M. YULMETEV - Opt. and Spect., 19, 532, (1965)
- (7) V.P. SKIPOV and Y.D. KOLPAKOV - Opt. and Spect., 19, 360, (1965)
- (8) R.H. ENNS and R.R. HEARING - Phys. Letters, 21, 534, (1966)
- (9) J.J. GREYTAK and G.B. BENEDEK - Phys. Rev. Letters,
17, 179, (1966)
- (10) J.B. LASTOVKA and G.B. BENEDEK - Phys. Rev. Letters,
17, 1039, (1966)
- (11) S.L. SHAPIRO and H.P. BROÏDA - Phys. Rev. 154, 129, (1967)
- (12) W.L. PETICOLAS, G.I.A. STEGEMAN and B.P. STOICHEFF
Phys. Rev. Letters, 18, 1130, (1967)
- (13) C.L. O'CONNOR and J.P. SCHLUPF - J. Chem. Phys.
47, 31, (1967)
- (14) D.A. PINNOW, S.J. CANDAU, J.T. LA MACCHIA and T.A. LITOVITZ
J. Acoust. Soc. Am., 43, 131, (1968)
- (15) C.J. MONTROSE, V.A. SOLOYEV and T.A. LITOVITZ,
J. Acoust. Soc. Am., 43, 117, (1968)
- (16) J. ROUCH, R. LOCHET et A. ROUSSET,
C.R.Ac.Sc.Paris, 265, 253, (1967)
- (17) K. RAMANATHAN - Indian J. Phys., 1, 413, (1927)
- (18) Y. ROCARD - Ann. Phys., 10, 158, (1928)
- (19) J. CABANNES - La Diffusion Moléculaire de la lumière
(P.U.F., Paris - 1929)
- (20) J. YVON - Actualités Scientifiques et Industrielles
(Hermann et Cie - Paris 1937) Nos 542, 543
- (21) M. EIXMAN - J. Chem. Phys., 23, 2074, (1955)
- (22) A.D. BUCKINGHAM and M.J. STEPHEN - Trans. Farad. Soc.
53, 884 , (1957)
- (23) S. KIELICH - Acta Phys. Polon., 19, 149, (1960)
- (24) S. KIELICH - J. Chem. Phys., 46, 4090, (1967)

- (25) O. THEIMER and R. PAUL - J. Chem. Phys., 42, 2508, (1965)
- (26) M. THIBEAU, B. OKSENGORN et B. VODAR - Journal de Physique, 29, 287, (1968)
- (27) M. THIBEAU et B. OKSENGORN - Molecular Physics - 15, 579, (1968)
- (28) M. THIBEAU et B. OKSENGORN - Journal de Physique 30, 47, (1969)
- (29) M. THIBEAU, G. TABISZ, B. OKSENGORN and B. VODAR - en cours de publication au J.Q.R.S.T. -
- (30) H.B. LEVINE and G. BIRNBAUM - Phys. Rev. Letters 20, 439, (1968)
- (31) J.P. MAC TAGUE and G. BIRNBAUM - Phys. Rev. Letters 21, 661, (1968)
- (32) D.B. DUPRE and J.P. MAC TAGUE - J. Chem. Phys., 50, 2024 (1969)
- (33) L. JANSEN and P. MAZUR - Physica, 21, 193, (1955)
- (34) P. MAZUR and L. JANSEN - Physica, 21, 208, (1955)
- (35) P. MAZUR and M. MANDEL - Physica, 22, 289, (1955)
- (36) M. MANDEL and P. MAZUR - Physica, 22, 299, (1955)
- (37) M. BORN and E. WOLF - Pergamon Press Oxford p. 98 -(1965) Principles of Optics
- (38) F. PERRIN - J. Chem. Phys. - 10, 415, (1942)
- (39) BENOIT et STOCKMAYER - J. Phys. Radium - 17, 21, (1956)
- (40) J.G. KIRKWOOD - J. Chem. Phys., 4, 592, (1936)
- (41) H.B. LEVINE and D.A. MAC QUARRIE - J. Chem. Phys. 49, 4181, (1968)
- (42) J. YVON - Nuclear Physics, 5, 150, (1958)
- (43) HIRSCHFELDER, CURTISS and BIRD : Molecular Theory of Gases and liquids John Wiley and Sons Inc. - New York 1954 p.334
- (44) A. MICHELS, HUB WIJKER and H.K. WIJKER - Physica - 15; 627, (1949)
- (45) A. MICHELS, J.M. LEVELT and W. DE GRAAF - Physica 24, 659, (1958)
- (46) P.A. FLEURY - J.P. MAC TAGUE - Optics Communication 1, 164, (1969)
- (47) W.S. GORNALL, H.E. HOWARD LOCK and B.P. STOICHEFF - - à paraître -
- (48) A.D. BUCKINGHAM and J.A. POPLE - Trans. Farad. Soc. 51, 1173, (1955)

- (49) A. MESSIAH : Mécanique Quantique - Dunod Paris p. 422 (1962)
- (50) A. ERDEYLI et al., 1955, Tables of Integrals Transform.
Tome 1 - New-York : Mac Graw Hill p. 11
- (51) A. ERDEYLI et al., 1955, Higher Transcendental Functions
Tome 2 - New-York : Mac Graw Hill p. 89
- (52) A. ERDEYLI et al., 1955, Higher Transcendental Functions
Tome 2 - New-York : Mac Graw Hill p. 86
- (53) G. BRUHAT : Mécanique Paris Masson p. 235 (1965)
- (54) S. KIELICH : Acta Phys. Polon. , 30 . 683 (1966)
- (55) A.D. BUCKINGHAM and D.A. DUNMUR : Trans. Farad. Soc., 547- 1776
(1968)

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Vu et approuvé

Paris, le1er Juin..... 19.70.

Le Doyen de la Faculté des Sciences
de Paris

M. ZAMANSKY

Vu
et permis d'imprimer

Le Recteur de l'Académie de Paris

R. MALLET

